

1926

NOV 1 1926

Nr. 20

PERIODICAL ROOM
GENERAL LIBRARY
UNIV. OF MICHIGAN

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 81 HEFT 4
DER GANZEN REIHE 386. BANDES 4. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEgeben VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT DREI TAFELN



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 8. Oktober 1926.

Inhalt

	Seite
1. Franz Rother. Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen. (Hierzu Tafel II bis IV.)	317
2. Friedrich Kottler. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen	373
3. Adolf Smekal. Über spontane „strahlungslose“ Quantenvorgänge	391
4. A. Magnus und H. Danz. Die spezifische Wärme von Wolfram, Bor, Borstiekstoff und Berylliumoxyd	407

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen;

von Franz Rother

(Leipziger Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel II bis IV)

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Die Problemstellung und die bisherigen Untersuchungen. — § 3. Die Untersuchung der Störungen. — § 4. Die Versuchsanordnung. — § 5. Das Hochvakuum. — § 6. Die Entgasungsmethoden. — § 7. Die Politur der Elektroden. — § 8. Die Vakuummessung. — § 9. Die Meßergebnisse. — § 10. Die Diskussion der Meßergebnisse. — § 11. Der „Äonaeffekt“. — § 12. Besondere Erscheinungen der autoelektronischen Entladung. — § 13. Die Szintillation. — § 14. Die Aussichten einer e/m -Bestimmung. — § 15. Zusammenfassung der Ergebnisse.

§ 1. Einleitung

Die experimentellen Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang zwischen Metallelektroden bei sehr kleinem Abstand haben bis heute noch zu keinem eindeutigen und allgemein anerkannten Ergebnis geführt.

Einerseits liegt dies daran, daß die an sich sehr schwierigen Untersuchungen außerordentliche Mittel erfordern, andererseits war die hierfür notwendige Hochvakuumtechnik entweder zur Zeit der diesbezüglichen Versuche noch nicht genügend entwickelt oder wurde überhaupt nicht angewendet.¹⁾ Letzteres mochte daran liegen, daß ihr wesentlicher Zusammenhang mit dem Problem wohl nicht genügend erkannt war. Mit Ausnahme der letzten Arbeit des Verfassers²⁾ und der Arbeiten von J. E. Lilienfeld über den sogenannten Äonaeffekt³⁾ wurden

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **11**. S. 961. 1910; **22**. S. 422. 1921; **24**. S. 109. 1923; Zeitschr. f. Phys. **4**. S. 363. 1921; **31**. S. 882. 1925; H. Rohmann, Physik. Zeitschr. **21**. S. 417 u. 699. 1920; Zeitschr. f. Phys. **31**. S. 311. 1925; **34**. S. 94. 1925; F. Rother, Physik. Zeitschr. **12**. S. 671. 1911; **23**. S. 423. 1922; Ann. d. Phys. **44**. S. 1238. 1914; Ber. d. sächs. Ges. d. Wissensch. **65**. S. 214. 1913.

2) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23**. S. 423. 1922.

3) J. E. Lilienfeld, Ber. d. sächs. Akad. d. Wissensch. **72**. S. 31. 1920; Physik. Zeitschr. **23**. S. 506. 1922; Zeitschr. f. Phys. **15**. S. 46. 1923.

Hochvakummethoden, streng im Sinne der Hochvakuumtechnik, wie sie bei der Lilienfeld-Coolidge-Röhrenherstellung benutzt wird, auf eine Problemstellung, wie die vorliegende, bisher nicht angewendet. Es zeigte sich aber im Laufe der Untersuchungen, daß die Beherrschung und Anwendung der Hochvakuumtechnik bis zu ihren letzten Konsequenzen eine notwendige Vorbedingung für die Klärung der sehr verwickelten Erscheinungen war. Die Forschungen auf dem gekennzeichneten Gebiet zeigen beinahe einen analogen Entwicklungsgang, wie diejenigen über den lichtelektrischen Effekt bis zu der dieses Gebiet weit klärenden Arbeit von O. Rietschel.¹⁾

§ 2. Die Problemstellung und die bisherigen Untersuchungen

Das Ziel aller Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Elektrodenabständen unter Anlegung einer Potentialdifferenz ist die Identifizierung der Elektrizitätsträger, welche den von allen Forschern (a. a. O.) nachgewiesenen Stromübergang bedingen. Darüber hinaus ist es von größtem Interesse, die von P. Debye²⁾ theoretisch geforderten Elektronenatmosphären an Metalloberflächen experimentell zu erfassen und nachzuweisen. Wenngleich es nach Schottky³⁾ zweifelhaft erscheint, daraus Anhaltspunkte über die Atomkräfte zu gewinnen, die an der Metalloberfläche auf die austretenden Elektronen wirken, so besteht doch die Möglichkeit, sich eine Vorstellung über diese Vorgänge auf experimenteller Grundlage zu verschaffen. Weiter darf man hoffen, wie zuerst vom Verfasser angedeutet³⁾, Übergänge zu der noch wenig erforschten Erscheinung des Äoniaeffektes (a. a. O.) zu finden.

Die bisherigen Versuchsergebnisse können dahin zusammengefaßt werden, daß es gelungen ist, bei sehr kleinen Kontaktabständen in Luft oder einem mehr oder minder guten Vakuum, unter Einwirkung von Feldern von der Größenordnung von einer Million Volt/cm, Stromübergänge zwischen den Metallelektronen zu erzielen. Zur Messung dieser, zum Teil sehr schwachen, Ströme wurden Elektrometer benutzt, insbesondere

1) O. Rietschel, Ann. d. Phys. **80**. S. 71. 1926.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**. S. 441. 1910.

3) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23**. S. 427. 1922. Diskussion.

das außerordentlich empfindliche nach G. Hoffmann.¹⁾ Eine wirkliche Entgasung der Metallelektroden wurde dabei bisher nur vom Verfasser²⁾ angewendet. Doch wurden zahlenmäßige Ergebnisse darüber noch nicht mitgeteilt.³⁾

Weiter hat G. Hoffmann beim Elektrizitätsübergang zwischen verschiedenen Metallen eine Unipolarität festgestellt.⁴⁾ die von H. Rohmann nicht nachgewiesen werden konnte. Bei allen mitgeteilten Zahlenangaben liegen aber die zur Anwendung gekommenen Felder immer noch um etwa eine Größenordnung unter dem von der Theorie hierfür geforderten Wert von etwa 10^7 Volt/cm bei kalten Elektroden.⁵⁾

Die Hauptschwierigkeit bei der experimentellen Beherrschung der Entladungsvorgänge liegt darin, daß die eigentliche Erscheinung nur schwer von störenden Nebeneinflüssen zu trennen ist. Sieht man von mechanischen oder chemischen Verunreinigungen der Kontaktobерflächen ab, die zu beseitigen sind, so blieben doch bisher die durch den Entladungsvorgang selbst hervorgerufenen Störungen übrig, die besonders durch losgelöste Materie in Form von Staub oder größeren Partikeln gekennzeichnet sind. Es steht nicht fest, ob diese Erscheinung immer auftreten muß; jedenfalls ist sie von G. Hoffmann als Einwand gebracht und bei seinen Versuchen zum erstenmal gesehen worden. Hoffmann hat darüber hinaus den Schluß gezogen, daß es gefährlich sei, den Abstand Null zwischen den beiden Elektroden durch Herbeiführung einer Berührung derselben bei gleichzeitigem Anlegen einer sehr geringen Spannung festzustellen. Er befürchtet eine Pressung der Metalloberflächen und somit eine Deformierung derselben an den für den Entladungsvorgang kritischen Stellen. Er begründet diese Befürchtung damit, daß bei Benutzung eines Elektrometers wegen dessen Trägheit nicht sofort die tatsächliche Berührung durch Stromübergang angezeigt wird. Auch hiergegen bringt Rohmann stichhaltige Einwände (a. a. O.).

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **13**, S. 480 u. 1029. 1912; Ann. d. Phys. **42**, S. 1196. 1913; **52**, S. 665. 1917.

2) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23**, S. 427. 1922.

3) F. Rother, Es wurde nur mündlich in einem Vortrage auf der Gautagung der Deutsch. Physik. Ges. in Dresden am 8. Juni 1925 darüber berichtet.

4) G. Hoffmann, vgl. Note 1, S. 317.

5) W. Schottky, Z. f. Phys. **14**, S. 83. 1923.

Die Frage der völlig erschütterungsfreien Aufstellung der Elektrodenanordnung darf als gelöst gelten. Auch bereitet die Aufrechterhaltung einer genügend konstanten Temperatur im Versuchsraum keine unüberwindlichen Schwierigkeiten.

Alle diese von verschiedenen Seiten gebrachten kritischen Überlegungen waren nun Veranlassung, die Frage nach dem Elektrizitätsübergang bei kleinen Elektrodenabständen unter Anlegung einer Potentialdifferenz an kalten Metallen unter neuen experimentellen Gesichtspunkten zu studieren.

§ 3. Die Untersuchung der Störungen

Zwischen den Arbeiten Lilienfelds über den Äonaeffekt und den übrigen angeführten Untersuchungen besteht hinsichtlich der Elektrodenanordnung ein wesentlicher Unterschied darin, daß bei der Äonaröhre der Elektrodenabstand von der Größenordnung von Millimetern ist, gegenüber von Lichtwellenlängen bei den anderen Arbeiten. Es ist zu vermuten und von W. Schottky (a. a. O.) darauf hingewiesen worden, daß bei den größeren Elektrodenabständen vorhandene ursächliche Störungen weniger in Erscheinung treten werden, soweit es sich um durch das Feld losgerissene Materie handelt.

Es schien deshalb erforderlich, die günstigsten Umstände näher zu studieren und experimentell zu verwirklichen, unter denen ein Minimum von Störungen beim Elektrizitätsübergang auftrat. Hr. G. Hoffmann hatte außerdem Anhäufungen von losgerissener Materie auf den Kontaktobерflächen festgestellt. Es war also weiter zu untersuchen, ob diese Erscheinung eine wirklich zwangsläufige ist, oder ob sie durch Verbesserung der Versuchsbedingungen nicht beseitigt oder doch sehr vermindert werden kann. Es lag die Vermutung nahe, daß in den Metallen okkludierte Gase Anteil an dieser Erscheinung hätten, denn bei den diesbezüglichen Versuchen war weder eine Entgasung der Elektroden ausgeführt worden, noch war ein Hochvakuum vorhanden. Auch die Methode der Nullpunktsprüfung der Abstände mußte einer kritischen Untersuchung unterzogen werden, da hierüber die Meinungen der beteiligten Forscher auch (vgl. oben) auseinandergehen.

Da nach Mitteilung G. Hoffmanns das Elektrometer infolge seiner Trägheit eine Nullpunktsfeststellung des Kontaktabstandes durch Berührung der Elektroden nicht gewährleisten

soll, so war zu vermuten, daß es auch unter Umständen infolge seiner Eigenschaft, andere schnell verlaufende Erscheinungen, wie z. B. das Abschleudern von Materie, in seinem Vorgang nicht erkennen ließe. Denn sonst müßten sich ja losgerissene Teilchen im Augenblick des Abfliegens durch eine sprunghafte Änderung des Elektrometerausschlags verraten.

Diese Vermutung erwies sich als richtig, wenn man statt des Elektrometers ein hochempfindliches Galvanometer benutzte (Hartmann und Braun; $1 \text{ mm} = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ Amp.}$, bei 2 m Skalenabstand). Die Kontakte waren dabei, wie früher, auf ein Interferometer nach Fabry und Perot montiert, so daß der eine, auf dem Schlitten befindliche, mikrometrisch gegen den anderen, am Interferometerbett festsitzenden, bewegt werden konnte (vgl. Fig. 3 in der unter 3) S. 318 zitierten Arbeit). Die notwendigen Isolationen, besonders die Fassung der Kontakte am Interferometer, bestanden durchweg aus Bernstein. Die Mikrometerschraube des Interferometerschlittens gestattete eine unmittelbare Ablesung von einem zehntausendstel Millimeter; Hunderttausendstel konnten geschätzt werden. Eine Kontrolle war durch die im Lichte der grünen Quecksilberlinie an den beiden kathodisch vernickelten planen Interferometerplatten auftretenden Ringe gleicher Neigung gegeben. Bewegte man den Schlitten, jeweils aus großer Entfernung in der gewünschten Richtung kommend, so konnte der tote Gang der Schraube so weit ausgeschaltet werden, daß sich die Bewegungs- und Abstandskontrolle optisch erübrigte und immer unmittelbar an der Mikrometertrommel abgelesen werden konnte. Die Kontakte selbst bestanden aus 4 mm dicken runden Stäben aus dem zu untersuchenden Metall. Die beiden einander gegenüberstehenden Enden waren genau sphärisch geschliffen ($r = 20 \text{ mm}$) und optisch vollkommen poliert.

Brachte man nun die Kontakte in einen gegenseitigen Abstand von einem halben Tausendstel Millimeter bei Hintereinanderschaltung mit dem Galvanometer, einem Vorschaltwiderstand von 200000 Ohm und einer Stromquelle von 200 bis 280 Volt (man mußte unter dem Minimumfunkenpotential in Luft bleiben) so entstand nach einigen Sekunden ein Ausschlag von einigen Zentimetern, der aber nicht konstant blieb, sondern fortwährend pendelte, entsprechend der Schwingungsdauer des

Instrumentes, und zwar deshalb, weil von Zeit zu Zeit plötzliche, sprunghafte Anstiege des Stromes eintraten. Ein in den Stromkreis eingeschaltetes, hochempfindliches Telephon ließ bei jeder dieser plötzlichen Ausschlagsänderungen ein deutliches Knacken vernehmen. Die mikroskopische Untersuchung der Kontaktobерflächen zeigte, daß jedes Knacken im Telephon und somit jeder sprunghafte Anstieg des Ausschlages durch ein von den Kontaktobерflächen abgeschleudertes, materielles Metallteilchen bedingt war. Diese Erscheinung wurde in stetigem Verlauf bis zu einer Stunde Zeitdauer verfolgt und aufrechterhalten. Sie war ein Beweis für die Konstanz der eingestellten Kontaktabstände, denn bei Kurzschluß wäre die angelegte Spannung dem Galvanometer gefährlich geworden, da der Gesamtwiderstand des Stromkreises nur 202000 Ohm betrug (etwa 2000 Ohm innerer Widerstand des Instrumentes). Fig. 1 zeigt eine Mikroaufnahme einer solchen mit aufgeschleuderter Materie behafteten Kontaktobерfläche und zwar Iridiumteilchen auf Iridiumoberfläche (Fig. 1, Taf. II). Es wurde festgestellt, daß auf beiden Elektroden solche Teilchen niedergeschlagen wurden ohne Änderung der Stromrichtung, doch gingen von der Kathode mehr aus und zwar waren dies kleinere. Außerdem war die Teilchengröße abhängig von den benutzten Metallen. Der Vorgang spielte sich also so ab, daß sichtlich von der Kathode eine Abschleuderung feinster Teilchen statthatte, die außerdem von einer weiteren Lostrennung größerer Partikel von beiden Elektroden begleitet war. Die Kathodenteilchen waren so fein, daß sie im Mikroskop bei stärkster Vergrößerung nur bei seitlich auffallendem Licht (streifender Eintritt) wahrgenommen werden konnten. Trotz einer großen Zahl ausgeführter Versuche wurde nie beobachtet, daß die Abschleuderung der Teilchen in der Zone des kürzesten Kontaktabstandes (sphärische Flächen!) erfolgte. Sie lagen immer außerhalb der Achse der Kontaktzylinder. Von einer Brückebildung konnte aus diesen und noch weiter zu erwähnenden Gründen jedenfalls herab bis zu Abständen von $0,5 \mu$ nicht gesprochen werden. Vielmehr wurden beide Arten von Teilchen immer aus der Zone des kleinsten Abstandes herausgeschleudert.

Der Nachweis, daß bei unveränderter Stromrichtung von beiden Elektroden Teilchen abgeschleudert wurden außer den besonders von der Kathode ausgehenden, gelang eindeutig da-

durch, daß man zwei Metalle von verschiedener Farbe einander unter den beschriebenen Umständen gegenüberstellte, also z. B. Kupfer und Iridium. Auf beiden Elektroden waren die beschriebenen Niederschläge, also Iridiumteilchen auf der Kupferoberfläche und bedeutend gröbere Kupferpartikel auf der Iridumelektrode. Fig. 2, Taf. II (Ir auf Cu) und Fig. 3, Taf. II (Cu auf Ir) zeigen das Aussehen von den beiden gleichzeitig benutzten Elektroden (Figg. 2 u. 3). Bei Betrachtung im Mikroskop bei streifendem Licht konnten hier besonders schön auf beiden Elektroden auch die Hohlräume gesehen werden, die durch das Losreißen der Metallteilchen entstanden waren. Besonders wichtig erschien dabei eine Beobachtung: Die Iridiumhohlräume hatten völlig das Aussehen von kleinen Kratern mit deutlich aufgeworfenen Rändern.

Die Hohlräume im Kupfer als auch die auf der Iridiumfläche niedergeschlagenen Kupferpartikel zeigten eine überraschend reine, rote Färbung, wie frisch reduziertes Cu. In keinem Falle konnte auch nur die Andeutung einer Schwärzung des Cu beobachtet werden. Diese hätte aber, da alle bisher beschriebenen Versuche in Zimmerluft ohne irgendwelchen Schutz der Elektroden ausgeführt wurden, eintreten müssen, wenn bei den Stromübergängen Brücken aufgetreten wären, die durch die Stromwärme zerstört wurden. Aber auch die allerkleinsten Cu-Teilchen waren rein rot.

Alle diese Erscheinungen waren die gleichen, wenn die Stromübergänge in Zimmerluft oder im Hochvakuum, jedoch ohne Entgasung der Elektroden ausgeführt wurden.

Fig. 4, Taf. II, stellt die Oberfläche eines Kupferkontaktees nach einem ununterbrochenen Stromübergang von $\frac{1}{2}$ Stunde in Zimmerluft unter oben angegebenen physikalischen Bedingungen dar (Fig. 4, Taf. II). Die Erscheinungen sind am Mikroskop gezeichnet. Die feinen, über die ganze Oberfläche verteilten Pünktchen entsprechen den Hohlräumen im Cu, die größeren Teile sind niedergeschlagene Ir-Partikel.¹⁾ Der Kreis entspricht dem Durchmesser der Elektrode von 4 mm. Fig. 5 zeigt bei stärkerer Vergrößerung die Hauptzone des Iridiumniederschlags mit Ausnahme des in Fig. 4, Taf. II, sichtbaren besonderen

1) Es lag mir daran, diese Erscheinungen von einem völlig unbefangenen Beobachter wiedergeben zu lassen. Herr O. Rietschel war so liebenswürdig, dieselben mit größter Sorgfalt am Mikroskop zu zeichnen (Fig. 4, Taf. II und Fig. 5, Taf. III).

Häufungspunktes (Fig. 5, Taf. III). Dabei entspricht der Abstand der beiden Linien einer wirklichen Vergleichsgröße von $1/10$ mm. Es lag auf der Hand, daß relativ so große Metallpartikel einen ganz anderen Stromanstieg hätten hervorrufen müssen, wenn sie wirklich in Form einer Brücke aufgetreten wären. Außerdem müßten die Teilchen wenigstens in Einzelfällen die Gestalt von Schmelztropfen zeigen. Die Struktur aller beobachteten Metallpartikel hat sich aber ausnahmslos als rein kristallinisch erwiesen. Fig. 4, Taf. II, läßt deutlich erkennen, daß an den Stellen kleinsten Abstandes (also in der Mitte des Kreises) keine niedergeschlagenen Teilchen zu finden sind, wohl aber Hohlräume (Krater). Aus der Verteilung dieser Krater über die ganze Oberfläche und aus der Tatsache, daß sich dabei ganz unregelmäßige Häufungsstellen zeigen, konnte man schließen, daß bei diesen Vorgängen die jeweilige örtliche Struktur der Metalloberfläche eine Rolle spielt.

Ein weiterer, von G. Hoffmann gebrachter Einwand war der, daß es ohne Verletzung der Metalloberflächen und somit ohne mechanische Erzeugung von Metallstaub nicht möglich sei, den Abstand O der Kontakte durch Berührung derselben festzustellen. In dieser Richtung angestellte Versuche zeigten, daß dieser Einwand jedenfalls für die benutzte Anordnung nicht stichhaltig war. Trotz einer sehr großen Zahl hintereinander ausgeführter Nullpunktsfeststellungen nach dieser Methode, auch mit Kontakten verschiedener Farbe, konnte weder mikroskopisch noch elektrisch eine Störung oder Fälschung der Messungen festgestellt werden (angelegtes Potential 0,002 Volt). Die Erfahrungen von G. Hoffmann dürften wohl darauf zurückzuführen sein, daß er für Abstandsänderungen magnetische Vorrichtungen benutzt, die sicher nicht ein so feines Anlegen zweier Kontakte aneinander gestatten, wie die Präzisionsschlittenverschiebung eines Interferometers. Auch die mechanische Vorrichtung von H. Rohmann (a. a. O.) dürfte diesen Anforderungen besser gerecht werden, als die magnetische Anordnung G. Hoffmanns. H. Rohmann hat jedenfalls auch keine Störungen beobachtet, die auf die Nullpunktsprüfung durch Berühren der Kontakte hätten zurückgeführt werden können.

Zusammenfassend ist also zu sagen: Die Benutzung eines hochempfindlichen Galvanometers als Strommeßinstrument an

Stelle der bisher benutzten Elektrometer für das gekennzeichnete Problem ermöglichte eine weitgehende Klarlegung der bei dem Stromübergang bei kleinen Kontaktabständen auftretenden, bisher noch nicht eindeutig diskutierbaren, störenden Erscheinungen. Es wurde festgestellt, daß bei unveränderter Stromrichtung gröbere und gleichzeitig von der Kathode feinere, materielle Teilchen abgeschleudert werden. Die größeren Partikel gehen von beiden Elektroden aus. Doch sind niemals niedergeschlagene Teilchen in unmittelbarer Nähe der Achse der beiden, einander gegenüberstehenden, sphärischen Kontaktflächen beobachtet worden. Die Erscheinungen waren in Zimmerluft und im Hochvakuum (jedoch ohne Entgasung der Elektroden) die gleichen. Die Partikel sind flach und zeigen ein rein kristallinisches Aussehen. Niemals wurden Folgen eines Schmelz- oder Verbrennungsvorganges wahrgenommen. Deshalb und wegen der relativen Größe der Partikel, die bei Berührung einen sehr starken Stromanstieg bedingen müßte, ist zu schließen, daß bei diesen Vorgängen von einer Brückebildung im üblichen Sinne nicht die Rede sein kann. Doch ist anzunehmen, daß die beobachteten Vorgänge bei Benutzung eines Elektrometers die Meßergebnisse mehr oder minder entstellen können. Bei Versuchen in Luft wurden dabei immer ganz frisch polierte Kontakte benutzt. Die Bildung einer Oberflächenlufthaut verzögert das Einsetzen der ersten Entladung. Wird der Kontakt sofort in gutes Vakuum gebracht, so tritt diese Erscheinung nur in kaum wahrnehmbarer Form auf. Es zeigte sich weiter, daß die Abschleuderungen auch bei hervorragender Oberflächenpolitur auftraten; immer waren dabei einzelne ausgezeichnete Stellen, die eine besonders starke Abschleuderung aufwiesen. — Weiter wurde berichtet, daß sich mit geeigneten Mitteln sehr wohl eine Berührung zweier sphärischer Elektroden und somit eine Feststellung des Abstandes Null derselben ohne für die Messung störende Folgen herbeiführen läßt.

Da im Vakuum unter den gleichen Verhältnissen auch bei größeren Kontaktabständen und unter Benutzung höherer Spannungen die Abschleuderung von Metallteilchen auftrat, lag es nahe, zu untersuchen, ob es nicht Abstände gäbe, in denen die Erscheinung bei geeigneter Spannung ein Minimum würde. Wenngleich nun die Abschleuderungen keinerlei Gesetzmäßigkeit

keit zeigten, so ergab sich doch sicher, daß etwas größere Abstände der Elektroden und entsprechend höhere Spannungen als die bisher allgemein benutzten für die Untersuchung des Elektrizitätsübergangs zwischen zwei Elektroden günstigere Ergebnisse als bisher erwarten ließen. Weiter lag es nahe, zu untersuchen, welchen Einfluß eine weitgehende Entgasung der Metallelektroden auf das Abschleudern von störenden Metallteilchen ausüben würde. Es war dabei zweckmäßig, das Galvanometer als Strommeßinstrument beizubehalten, da es Störungen besser anzeigte, als die Elektrometer. Wegen seiner, insbesondere dem Hoffmannschen Elektrometer gegenüber geringeren Stromempfindlichkeit, ebenso wie wegen der größer zu wählenden Kontaktabstände waren aber höhere Spannungen nicht vermeidbar. So führten alle diese Überlegungen zwangsläufig dazu, die weiteren Versuche im besten erreichbaren Hochvakuum auszuführen bei weitgehender Entgasung aller in Frage kommenden Metallteile.¹⁾

§ 4. Die Versuchsanordnung

1. Das Entladungsrohr. Im Sinne des gekennzeichneten Problems war die Aufgabe gestellt, in einem auf bestes Hochvakuum gebrachten Raum Abstandsänderungen der Elektroden zu bewirken, so, daß Schlitte vermieden waren. Es erwies sich weiter als notwendig, im Innern dieses Hochvakuumrohres Metallteile und sonstige Vorrichtungen, die nicht entgast werden konnten, zu vermeiden. Das Ergebnis dieser Überlegungen und Forderungen war das in Fig. 6 wiedergegebene Entladungsrohr (Fig. 6).

Die für die Abstandsänderung notwendige Bewegung des einen Kontaktes *K* wird dadurch erreicht, daß das Glasrohr an dem einen Ende durch eine eingeschmolzene, nach Art der Aneroidbarometerbüchsen gewellte, Platinmembran *M* von 25 mm Durchmesser verschlossen war. In der Mitte dieser Membran waren außen und innen je ein kleiner Hohlzylinder aus Vakuumnickel aufgeschweißt, der mit einem Hohlgewinde versehen war. In den inneren Zylinder wurde die eine Metallelektrode *K* eingeschraubt, die dann durch Durchbiegung der

1) Der Inhalt des § 3 wurde im Auszug auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck 1924 vorgetragen, jedoch wegen längerer Tätigkeit in der Industrie noch nicht veröffentlicht.

elastischen Membran M der anderen festsitzenden Elektrode A genähert werden konnte. Diese war, ebenfalls durch Verschraubung, von einem kleinen Kupferzyylinder (bei A) getragen, der in Form einer Überfangkappe an ein in das Innere des Entladungsrohres ragendes schwächeres Glasrohr angeschmolzen war. Dieses schwächere Rohr kommunizierte durch Öffnungen mit dem Entladungsrohr. Die Stromzuführung zu dieser Elektrode A bestand aus einem sehr weichen Silberdraht D , der bei E noch einmal eine eingeschmolzene Durchführung hatte. Diese bestand aus einem Platintopf, der außen ein Kupferhohlgewinde trug, zwecks leitender Verbindung mit der Meß-

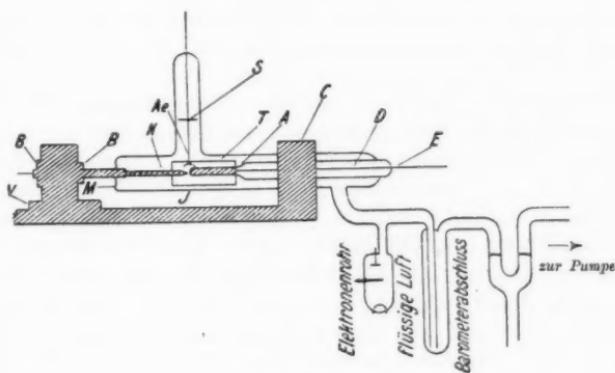


Fig. 6

anordnung. Der äußere Metallhohlzylinder der Membran M war durch eine sehr kräftige Verschraubung starr mit dem beweglichen Schlittenaufsatz V des Interferometers J (Fig. 6) verbunden, so daß die genau meßbare Schlittenbewegung auf den Kontakt K übertragen werden konnte. Die Platinmembran M ermöglichte also diese genau meßbare Bewegungsübertragung ins Hochvakuum. Das andere Ende des Entladungsrohres war bei C durch zuverlässige Klemmung mit dem Schlittenbett des Interferometers starr verbunden. Der Arbeitsvorgang spielte sich so ab, daß das ursprünglich aus zwei Teilen bestehende Entladungsrohr nach festem Einsetzen der Elektroden verblasen und dann in das Interferometer eingesetzt und so an die Pumpanordnung angeblasen wurde. Von dem nun starr

an der Pumpleitung sitzenden Rohr konnte dann zwecks Entgasung desselben (vgl. weiter unten) das Interferometer abgenommen werden. Da nun die Platinmembran nicht mehr von dem Interferometerschlitten gehalten war, mußte eine Überfangkappe an dem diesbezüglichen Rohrende mit Zugschraube aufgesetzt werden, um zu vermeiden, daß beim Evakuieren die Membran durch den äußeren Luftdruck nach innen gedrückt und dadurch eine Berührung und Verletzung der Kontaktobерflächen herbeigeführt wurde. Diese Schutzkappe konnte bereits aufgesetzt werden, wenn sich das Rohr noch am Interferometer befand und bereits evakuiert war. Fig. 7, Taf. III, zeigt ein Lichtbild des unter Vakuum vom Interferometer abgenommenen Rohres bzw. des starr an der Pumpanordnung sitzenden Rohres nach entferntem Interferometer (Fig. 7, Taf. III). Auch die Überfangkappe, welche die Platinmembran vor dem Eingedrücktwerden schützt, ist zu sehen. Nach erfolgter Entgasung konnte das Interferometer ohne die geringste Störung mit beliebiger Orientierungsgenauigkeit wieder mit dem Entladungsrohr starr verbunden werden. Zu diesem Zwecke war der sehr stabile, metallische Aufsatz *C* am Ende des Interferometerbrettes abnehmbar. Die Festlegung des Kontaktes *K* und seiner Fortsetzung durch die Platinmembran *M* nach außen erfolgte ebenfalls durch kräftige Verschraubung mit dem Schlittenaufsatz *V*. Dabei war die metallische Durchführung durch *V*, da sie auch zur Stromzuleitung dienen mußte, mit Bernstein gegen diesen Schlittenaufsatzen *V* isoliert. Diese Isolierung und Klemmung in Bernstein war so kräftig gehalten, daß eine meßbare Bewegungsstörung bei der Bewegung des Schlittens und somit bei der Durchbiegung der Membran *M* nie beobachtet wurde. Auch diese ganze Befestigungsvorrichtung konnte abgenommen werden, während sich das Entladungsrohr unter Vakuum befand.

Außer dem beschriebenen und in Figg. 6 und 7 (Taf. III) dargestellten Entladungsrohr wurde noch eine andere Ausführung, die in Fig. 8 wiedergegeben ist, benutzt (Fig. 8). Dieses zweite Rohr besaß drei der beschriebenen Platinmembranen. Zwei dienten dazu, um im Hochvakuum ein Metallblech straff spannen und durch Stromheizung beliebig hoch glühen und entgasen zu können. Weiter war dadurch die Möglichkeit gegeben, im Hochvakuum das entgaste Blech in seiner Längsrichtung an der

anderen Elektrode *M* (Fig. 8) vorbei führen zu können. Zu diesem Zweck wurde z. B. die bei *S* (Fig. 8), an der genau dargestellten Überfangkappe, befindliche Schraube angezogen und die symmetrisch auf der anderen Rohrseite liegende nachgelassen. So konnte das Blech *J* (Fig. 8) nach zwei Richtungen an der gezeichneten Elektrodenspitze vorbeigeführt werden. Damit war die Möglichkeit gegeben, in *einem* Rohr eine große Zahl frischer Oberflächenpunkte des Bleches zu untersuchen.

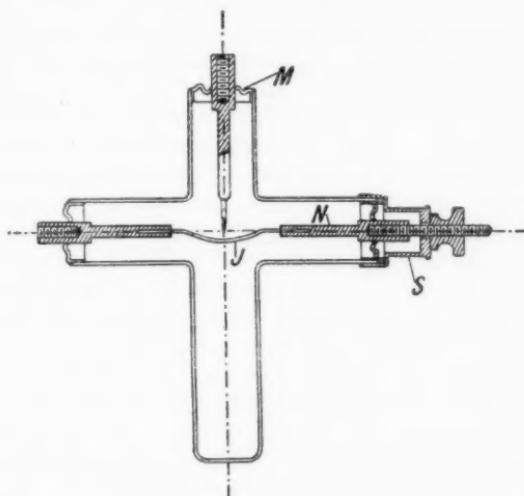


Fig. 8

Die Gesamtbewegungsfreiheit in der Längsrichtung des Bleches betrug bis zu 5 mm. Besonders wertvoll war auch die dadurch gegebene Möglichkeit, das Blech nach jedem Ausglühen immer wieder beliebig straff zu spannen. Auch dieses zweite Rohr konnte auf das Interferometer gesetzt und unter Vakuum von diesem abgenommen werden (in Wahrheit wurde immer das Interferometer vom Rohr entfernt). Dabei war das Ende *M* mit dem Schlittenaufsatz *V* (Fig. 6) verbunden, so daß die bei *M* sitzende Elektrode auch hier die durch das Interferometer zu bewegende war. Im folgenden wird das in Figg. 6 und 7 (Taf. III) abgebildete Rohr als Rohr I und das in Fig. 8 dargestellte als Rohr II bezeichnet.

Das in Figg. 6 und 7 (Taf. III) dargestellte Rohr I besitzt in einem Ansatz eine mit Ae bezeichnete Elektrode. Da diese nur für Entgasungszwecke von Bedeutung ist, so wird sie unter dem diesbezüglichen Absatz behandelt werden. Ebenso der die beiden Elektroden umgebende oben offene Zylinder T aus Tantalblech, der dem gleichen Zwecke dient.

2. Die Pumpanordnung. Die beiden beschriebenen und am Interferometer sitzenden Entladungsrohre wurden jeweils an die Hochvakuumpumpenlage angeblasen. Diese bestand aus einer rotierenden Ölkapselpumpe nach Gädé, die als Vorpumpe für die große (dreistufige) Hochvakuumpumpe nach Gädé (ganz aus Stahl) diente. Hinter dieser und somit dem Entladungsrohr zunächst saß eine Hochvakuumpumpe aus Glas nach dem Langmuirtyp. Beide Hochvakuumpumpen wurden elektrisch geheizt, denn nur so ließ sich die Zimmertemperatur genügend konstant halten. Die Zwischenschaltung der Glashochvakuum-pumpe wurde vorgenommen, weil auf der Hochvakuumseite jede Schliffverbindung und jeder Anschluß, der nicht verblasen werden konnte, vermieden werden sollte. Zwischen Entladungsrohr und erster Hochvakuumpumpe befand sich, vom Rohr aus gerechnet (Fig. 6), ein Elektronenrohr für die Vakuummessung, eine Gasfalle in flüssiger Luft und ein Quecksilberbarometerabschluß, der von der Ölvpumpen aus betätigt werden konnte. Die Aufstellung des Entladungsrohres war so stabil, daß Erschütterungen, die etwa von dem Abfallen kondensierter Hg-Tropfen in den Pumpen herrühren könnten, zu keiner bemerkbaren, störenden Auswirkung kamen. Aus dieser Befürchtung mußte eine rotierende Hg-Pumpe nach Gädé vermieden werden, da diese stärkere Erschütterungen auf die Glasleitung überträgt.

3. Die elektrische Anordnung. Infolge der Benutzung eines Galvanometers als Strommeßinstrument mußte, ebenso wie wegen der größer gewählten Elektrodenabstände, mit höherer Spannung gearbeitet werden. Es wurden deshalb zwei hintereinandergeschaltete Hochspannungsgleichstrommaschinen benutzt, die ihren Antrieb von einem mit ihnen auf gleicher Antriebswelle sitzenden Gleichstrommotor erfuhren. Die Dynamos wurden mit Fremderregung benutzt; dadurch war eine bequeme und genaue Spannungsregulierung ermöglicht. Sowohl Antriebsmotor wie Fremderregung wurden von je einer Akkumulatoren-batterie hoher Kapazität gespeist. Dadurch war eine völlige

Konstanz während der Versuche gewährleistet. Die entnommene Gleichspannung konnte bis auf 12500 Volt gesteigert werden. Fig. 9 zeigt die gesamte Schaltanordnung (Fig. 9). Das Entladungsrohr mit den beiden auf nahen Abstand gebrachten Kontakten lag mit einem Präzisionswiderstand von 1 Megohm (unterteilt in je 100000 Ohm; Siemens & Halske) und dem hochempfindlichen Galvanometer *G* (Hartmann & Braun; 1 mm = $2,6 \cdot 10^{-11}$ Amp. in 2 m Skalenabstand) in Reihe. Durch einen Kommutator konnte an diesen Stromkreis wechselweise Hochspannung oder zur Kontaktabstandsprüfung (Abstand O !) ein geringes Potential (0,002 Volt) gelegt werden. Ein zweiter, unmittelbar im Stromkreis liegender Kommutator gestattete, die Stromrichtung im Entladungsrohr zu wechseln. Im Hoch-

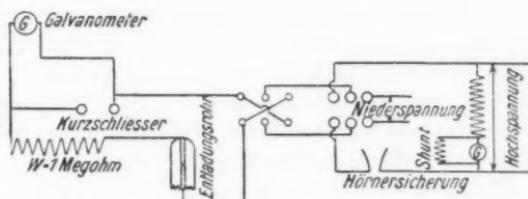


Fig. 9

spannungsstromkreis befand sich eine Hörmersicherung, deren beide Hörner durch einen Wollastondraht überbrückt waren. Diese Sicherung hat sich ausgezeichnet bewährt.

Die an den Elektroden liegende Hochspannung wurde ständig gemessen durch ein zur Entladungsstrecke parallel liegendes Präzisionsinstrument (Siemens & Halske; Bandaufhängung, Zeigerablesung, 318 Ohm, 1 Skt. = 0,00005 Volt), dem ein Widerstand von 33,1 Megohm vorgeschaltet war. Dieser bestand aus gealterten „Multohmstäben“¹⁾; trotz ständiger Kontrolle war bei den in Frage kommenden Stromstärken nie eine Inkonstanz festzustellen. Mit Hilfe eines weiteren, an den Klemmen des Instrumentes liegenden shunt-Widerstandes konnte jeder in Frage kommende Voltmeßbereich sofort eingestellt werden. Bei einer Einstellung von 12500 Volt für den

1) J. E. Lilienfeld u. W. Hofmann, Elektrotechn. Zeitschr. 44. S. 870. 1920.

ganzen Ausschlag konnten 50 Volt abgelesen und 10 Volt noch geschätzt werden. An den Klemmen des hochempfindlichen Galvanometers befand sich außerdem noch eine vom Beobachtungsplatz aus zu bedienende Kurzschlußvorrichtung (Fig. 9).

§ 5. Das Hochvakuum

Nachdem das Entladungsrohr (§ 4, 1) in das Interferometer eingesetzt und an die Pumpenanordnung angeblasen war, wurde mehrere Stunden, immer unter Zwischenschaltung flüssiger Luft, gepumpt. Dann wurde, nachdem die Platinmembran durch eine Überfangkappe (a. a. O.) gegen das Eindringen von Staub gesichert war, das Interferometer von dem Entladungsrohr abgenommen. Über dieses wurde dann ein elektrisch heizbarer Asbestofen geschoben, der unter fortwährendem Pumpen auf eine Innentemperatur von 380° gebracht wurde. Ebenso wurden sämtliche Leitungsteile bis an die flüssige Luftfalle entgast.

Für Versuche mit entgasten Elektroden wurde so verfahren, daß diese vor dem Einsetzen in das eigentliche Versuchsröhr in einem ähnlichen Röhr mit Hilfe einer Äonaspitze weitgehend vorent gast und dann neu poliert wurden. Es war ein Leichtes, dabei die Erhitzung bis zum Schmelzen des Tantals im Hochvakuum zu treiben.

Aus den Figg. 6 und 10 ist die für die Metallentgasung benutzte Anordnung ersichtlich. Bei Ae befinden sich zwei leitend verbundene, scharfe Metallspitzen, die an einem gemeinschaftlichen Zuführungsdräht S sitzen und in einem Abstand von etwa 1 mm je einer der beiden Elektroden K und A gegenüberstehen. Die beiden Elektroden werden leitend verbunden und an den positiven Pol einer Hochspannungsstromquelle gelegt. Die beiden Äonaspitzen werden mit dem negativen Pol verbunden. Bei genügender Spannung geht im Hochvakuum eine Elektronenentladung auf die Anoden über, welche so bis zum Schmelzen erhitzt werden können. Insbesondere gelingt es, sehr starke, lokal begrenzte Erhitzungen hervorzurufen, also die Elektroden anzustechen, wobei der ganze übrige Teil gleichzeitig auf Weißglut sein kann. In dem Vorentgasungsrohr wurde nur eine Äonaspitze benutzt und demgemäß nur eine Elektrode jeweils zur Behandlung eingesetzt. Um einen möglichst großen Teil der Elektroden auf höchste

Temperatur bringen zu können, besaßen diese an den Enden, mit denen sie befestigt waren, Einschnürungen, so daß die Wärmeableitung so dosiert werden konnte, daß der überwiegende Teil der Metallzylinder auf höchste Weißglut gebracht werden konnte. Es zeigte sich, daß bei dieser Entgasungsmethode von den Anoden Elektronen abspritzten, die das Glasrohr in kürzester Zeit durchschmelzen können. Zum Schutz gegen diese Erscheinung mußten die zu entgasenden Elektroden mit einem Tantalblechzyylinder, der am Ende der einen Elektrode (bei *A*, Fig. 6) befestigt war, umgeben werden. Fig. 10 zeigt einen Schnitt durch das Entladungsrohr; die Anordnung des oben offenen Tantalzyinders *T*

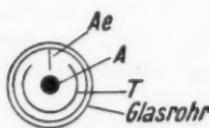


Fig. 10

ist daraus in bezug auf die Elektroden und die Äonaspitzen *Ae* ersichtlich (Fig. 10). Analog mußte die Einschmelzstelle der Äonaelektrode *Ae* durch eine Tantalblechscheibe *S* (Fig. 6) geschützt werden. Durch die reflektierten Elektronen kam der Tantalzyylinder gleichzeitig auf höchste Glut, man konnte auf ihm außerdem das sprunghafte Wandern besonderer Bestrahlungszentren beobachten; an diesen fand eine so heftige Erhitzung statt, daß das Tantalblech oberflächlich angeschmolzen wurde. Diese Entgasungsanordnung der Elektroden wurde mit Energien bis zu 400 Watt dauernd beschickt. In einem Fall wurde trotz Metallschutz das Glasrohr momentan durchgeschrumpft und zwar von einem Elektronenbündel, das sich in der Achse des Rohres bewegte.

Die Elektroden des außerdem benutzten Entladungsrohres II (Fig. 8) konnten teils durch unmittelbare Stromheizung, teils durch Elektronenbewerfung vom glühenden Blech *J* aus entgast werden. Dieses Tantalblech *J*, das mittels Durchbiegung der beiden es tragenden Platinmembranen sowohl gespannt als auch an der Spitze der anderen Elektrode unter Hochvakuum vorbeigeführt werden konnte, war durch zwei Stäbe aus Vakuumnickel (Heräus) gehalten, die wiederum an den Enden durch Einschnürungen so dimensioniert waren, daß sie selbst — wenn das Blech sich auf Weißglut befand — in helle Gelbgut kamen. Das meist benutzte Tantalblech hatte eine Dicke von 0,07 mm und war 4 mm breit. Bei einer Heizstromstärke von 26,4 Amp. schmolz es durch. Für stärkere Bleche wurden die Platin-

membranen bis zu einer Heizstromstärke von 75 Amp. beansprucht, die einer Akkumulatorenbatterie von sehr hoher Kapazität entnommen wurde. Die zweite Spitzenelektrode (Fig. 8, M), ebenfalls aus Tantal, konnte durch Elektronenbewerfung vom glühenden Blech aus bis zum Schmelzen gebracht werden. Je nach ihrer Form kamen dafür Ströme bis 50 Milliamp. bei einer Gleichspannung von mehreren Tausend Volt (je nach Glühtemperatur) zur Anwendung. Auch hier wurden manchmal entfernt liegende Stellen des Glasrohres, die sich durch ein oranges Leuchten verrieten, offenbar infolge von Anwesenheit von Oxydspuren, in wenigen Sekunden lokal durchgeschmolzen. Infolge dieser nicht immer zu beherrschenden Schwierigkeiten kamen insgesamt 38 Entladungsrohre zur Anwendung.

§ 6. Die Entgasungsmethoden

Der höchste Entgasungszustand eines Metalles in einem es umgebenden Hochvakuum wird nicht dadurch erreicht, daß man dasselbe möglichst lange auf höchster Glühtemperatur hält. Es zeigte sich vielmehr auch hier — wie schon von O. Rietschel (a. a. O.) in ähnlicher Weise beschrieben —, daß es viel zweckmäßiger ist, das Metall im Hochvakuum bester Beschaffenheit kurz und intensiv zu erhitzen und dann mit der Temperatur über sehr lange Zeiträume langsam herabzugehen. Erst nachdem die Elektroden wiederholt und lange so vorbehandelt waren, wurden sie im eigentlichen Versuchsrohr nach erfolgter Neupolitur, unmittelbar vor der Messung noch einmal viele Stunden diesem Prozeß unterworfen. Für einige Versuche wurden die Enden der Kontakte, die für die Stromübergänge in Frage kamen, wiederholt im Vorentgasungsrohr angeschmolzen. Das so behandelte Tantal hatte ein rein silbergraues Aussehen, war sehr geschmeidig und ließ sich sehr gut polieren. In einigen Fällen wurde das Tantal bei Weißglut durch in das Hochvakuum eingeführten Wasserstoff (durch Palladiumrohr) besonders reduziert. Nach völliger Entgasung ergaben die so behandelten Elektroden keinen Unterschied hinsichtlich der Meßergebnisse.

§ 7. Die Politur der Elektroden

Die Elektroden bestanden aus Tantalstäben von 4 mm Dicke und waren für symmetrische Anordnung an den einander

zugekehrten Enden sphärisch genau geschliffen und mit höchster Vollkommenheit poliert. Das Schleifen geschah unmittelbar in einer Zentrierbank, das Polieren in einer selbst zusammengestellten Poliermaschine. Schleif- und Polierschalen wurden von der Firma Zeiss in liebenswürdiger Weise überlassen. Es kamen Krümmungsradien von 20 und 4 mm in Anwendung. Die in der Optik bekannten Polierverfahren, wie Tuch-, Leder-, Papier- und Pechpolitur wurden alle durchprobiert. Da die Elektroden doch entgast wurden, war es von großem Vorteil, naß polieren zu können. Für den vorliegenden Zweck blieb es dann bei Lederpolitur (in Polierschale) mit Methylalkohol und einer ausgezeichneten, amethystfarbenen Diamantine, welche die Firma Dr. Steeg & Reuter-Homburg freundlichst überließ. Auch Poliergrün (Chromoxyd) hat sich gut bewährt. Zum Vergleich wurden zwei Elektroden zwecks Politur an eine renommierte optische Firma gegeben; sie erwiesen sich jedenfalls bei den Messungen nicht besser als die selbst hergestellten. Auch mikroskopisch war kein diesbezüglicher Unterschied festzustellen.

Für die Versuche: Spitze gegen sphärische Elektrode war es zweckmäßig, auch hier möglichst definierte Krümmungen zu haben. Die Spitzen wurden deshalb immer unter gleichem Winkel in einer Spitzenschleifmaschine geschliffen und dann von Hand wie oben poliert. Für im Hochvakuum geschmolzene Spitzen wurde der Prozeß mehrmals wiederholt. Für die Spitzenelektroden kam Tantal von 3,5 mm Durchmesser zur Verwendung. Nicht polierte Spitzen sind nicht brauchbar, sie werden bei den Entladungsversuchen zerstört. Fig. 11, Taf. IV zeigt einen besonders krassen Fall an einer nichtpolierten und nichtentgasten Spalte im Hochvakuum (Vergrößerung 45 fach) (Fig. 11, Taf. IV). Aus der Figur ist weiter der benutzte Winkel zu entnehmen, doch muß infolge der Politur die für die Entladung in Frage kommende Stelle als sphärische Fläche von kleinem Krümmungsradius aufgefaßt werden. Die jeweilige Größe desselben wurde unter dem Mikroskop festgestellt und ist bei den zugehörigen Messungen angegeben.

§ 8. Die Vakuummessung

Die Vakuummessung erfolgte mit einer Verstärkerröhre bekannter Dimensionen und Eigenschaften, die als Ionisations-

manometer benutzt wurde.¹⁾ Wenngleich es möglich gewesen wäre, eine diesbezügliche Anordnung in das Entladungsrohr selbst zu verlegen, so wurde doch davon abgesehen, da sich zeigte, daß sich der Ionisationsstrom nie während einer Messung änderte. Doch wurde das Elektronenrohr möglichst nahe an das Entladungsrohr gesetzt (Fig. 6). Die Stromspannungscharakteristik entsprach genau dem $V^{2/3}$ -Gesetz. Als Meßschaltung wurde die von H. Simon in seiner Arbeit mit *B* bezeichnete benutzt.¹⁾ Aus diesen Messungen wurden Vakua bis $1,2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg erreicht bzw. ermittelt. Es kann jedenfalls mit Sicherheit gesagt werden, daß die Vakua höher als 10^{-6} mm Hg waren. Die jeweiligen Vakuumwerte sind bei den Meßergebnissen angeführt.

§ 9. Die Meßergebnisse

1. Die Störungseinflüsse

Bei der Verwirklichung der in § 3 beschriebenen Stromübergangerscheinungen in Luft oder im Hochvakuum zwischen nicht entgasten Metallektroden gelingt es, die sich überlagern den Erscheinungen noch weiter zu trennen. Man kann nämlich für jede benutzte Feldstärke einen kritischen Abstand finden, bei dem nur noch die Störungen sich am Meßinstrument auswirken, der eigentliche Stromübergang wegen zu geringer Empfindlichkeit des Meßinstrumentes aber nicht mehr in Erscheinung tritt. Ist dieser Fall verwirklicht, so schwingt nach jeder Ladungsabgabe eines vom Feld losgerissenen Metallteilchens das Galvanometersystem voll aus; es werden also auch Schwingungen über den Nullpunkt hinaus nach der negativen Seite der Skala beobachtet. Es kann dann der Fall eintreten, daß nach langer Zeit die Losreibung von Teilchen aufhört und der Ausschlag dauernd wieder auf Null zurückgeht. Es findet also durch das Feld gewissermaßen eine allmähliche Säuberung der Metalloberflächen statt für einen gegebenen Abstand.

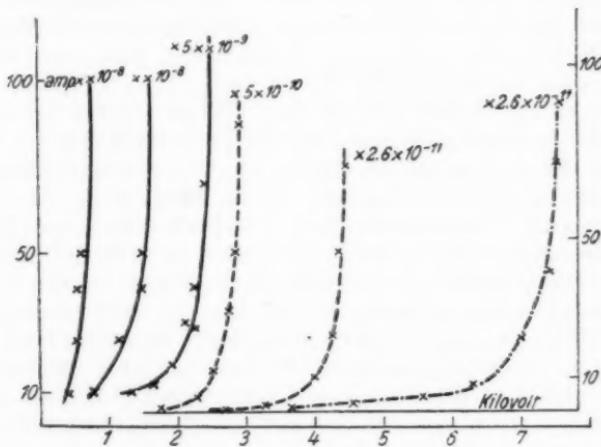
Sind jedoch die kritischen Elektrodenabstände so gewählt, daß außer den Störungerscheinungen noch ein kontinuierlicher Strom übergeht, so gelangt der Ausschlag niemals auf die negative Seite der Skala. Die Erscheinung wird mit zunehmender sehr langer Zeitspanne ruhiger, das Aufschaukeln der Ausschläge nimmt ab und es sind unter Umständen auch Strom-

1) H. Simon, Zeitschr. f. techn. Phys. 5. S. 221. 1924.

ablesungen bei nicht entgasten Metallen zu erhalten, die aber niemals vollkommen konstant werden. Um den Charakter der Erscheinungen eindeutig festzulegen und um zuverlässige Messungen ausführen zu können, ist also eine Entgasung der Elektroden unbedingt erforderlich; um so mehr, als auch gezeigt werden kann, daß der Gasgehalt des Metalles auch noch eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Stromspannungscharakteristik der Entladungerscheinungen spielt. Bei nicht entgasten Metallen sind also die Meßergebnisse — abgesehen von der dadurch bedingten mechanischen Erschwerung der Messungen — durch mindestens zwei Faktoren gefälscht, wenn man von einer zufälligen Ionisation bei Gasausbrüchen aus der Metalloberfläche absieht. Fig. 12, Taf. IV läßt deutlich erkennen, daß an der Metalloberfläche schon vorhandene Unebenheiten keine Ausgangspunkte für die Metallabschleuderung bilden (Fig. 12, Taf. IV). Es wurde nie beobachtet daß der Grat oder die Furchen bei einer absichtlich nicht zu Ende polierten Metalloberfläche Ursache für eine stärkere Metallabschleuderung wären, oder daß die Schrammen besondere Häufungszentren für Abschleuderung oder Anlagerung von Teilchen darstellten. Hinsichtlich der Feststellung des Abstandes Null der beiden Elektroden durch Herbeiführung einer Berührungs derselben unter gleichzeitigem Anlegen eines niederen Potentiales (0,002 Volt) sei bemerkt, daß in bezug auf den Stromübergang keine Unterschiede festgestellt werden konnten, gleichgültig, ob man bei neu eingesetzten Elektroden ohne vorherige Berührung aus großen Abständen kommend maß, oder ob man nachher nach mehreren Nullpunktsprüfungen die Meßreihen wiederholte.

Die ersten Entladungsversuche wurden mit zwei symmetrischen Platinelektroden (Heräus) angestellt. Zwei massive Platinzyylinder von je 8 mm Länge und 4 mm Durchmesser wurden auf Vakuumnickelhalter gleicher Dicke (Heräus) aufgesetzt und an den einander zugekehrten Enden, wie beschrieben, sphärisch angeschliffen und vollkommen poliert (Krümmungsradius = 20 mm). Nach weitgehender Entgasung ergab sich im Hochvakuum eine Stromspannungscharakteristik, die dem $V^{3/2}$ -Gesetz sehr nahe kam. Da bei den benutzten hohen Feldern und den geringen Strömen Raumladungswirkungen ausgeschlossen erschienen, mußte dieses Ergebnis als Zufall betrachtet werden. Hr. Schottky machte mich in einer darüber geführten

Korrespondenz in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, daß beim Platin die Entgasungstemperatur möglicherweise nicht genügend hoch getrieben werden könnte, so daß Verunreinigungen mit Spuren anderer Metalle trotzdem wohl noch vorhanden sein könnten. Die Versuche mit Platin wurden deshalb aufgegeben und für die weiteren Untersuchungen wurde Tantal benutzt. Dabei konnte dann gezeigt werden, daß, nachdem die mechanischen Störungen beseitigt waren, für nicht-entgaste Metalle die Pumpdauer und für entgaste der Entgasungsgrad eine entscheidende Rolle für den Charakter der Stromübergänge spielte.



Tafel I

- 1 — Elektroden nicht entgast, steigende Pumpdauer
- 2 - - Höchstes Außenvakuum, steigende Entgasungsdauer
- 3 - - Höchstes Außenvakuum, höchste Entgasung, Elektroden im Hochvakuum angeschmolzen

Kontaktabstand: 0,01 mm

1 und 2 Tantalspitze gegen sphärische Tantalfläche ($r = 4$ mm)

3 Blech

In Tafel I sind diese Einflüsse dargestellt (Tafel I). Die ersten drei ausgezogenen Kurven — zusammengefaßt unter 1 — zeigen die Änderung der Stromspannungscharakteristik mit zunehmender Pumpdauer an einer spitzen und sphärischen Tantalelektrode. Letztere war bei einem früheren Versuch durch das

Feld schon weitgehend mechanisch gereinigt (vgl. oben) worden. Die spitze Elektrode zeigt naturgemäß die Metallabschleuderung in der eingangs beschriebenen Form an sich schon in viel geringerem Maße, besonders wenn sie poliert ist.

Sämtliche Kurven der Tafel I sind für einen Elektrodenabstand von 0,01 mm aufgenommen. Sie sind aus verschiedenen Versuchsreihen zusammengestellt. Die unter 1 zusammengefaßten Kurven (ausgezogen) sind mit einem Deprezinstrument aufgenommen, das nach Bedarf verschieden geshuntet war. Die anderen Kurven mit dem früher erwähnten hochempfindlichen Galvanometer, das bei der ersten Kurve der Gruppe 2 (gestrichelt; von links) ebenfalls geshuntet war. Die Spitze war immer mit dem negativen Pol der Stromquelle verbunden. Abszissen sind die angelegten Spannungen in Kilovolt (Kv), Ordinaten die übergehenden Ströme in Ampere. Die jeweilige Größenordnung steht oben an jeder einzelnen Kurve. Die Versuche der Gruppen 1 und 2 sind im Rohr I (Figg. 6 und 7, Taf. III), die strichpunktiierte Kurve 3 im Rohr II (Fig. 8) ausgeführt. Da während des Pumpens das ständig kontrollierte Vakuum sich nicht mehr merklich änderte, so muß angenommen werden, daß die Veränderung der Kurven mit steigender Pumpdauer auf das allmähliche Verschwinden von adhärierenden Oberflächenschichten zurückzuführen ist. Eine Veränderung der Elektroden, die bei nicht polierten Spitzen (vgl. oben) möglich ist, hätte sich in groben Änderungen der Stromwerte während der Beobachtung gezeigt.

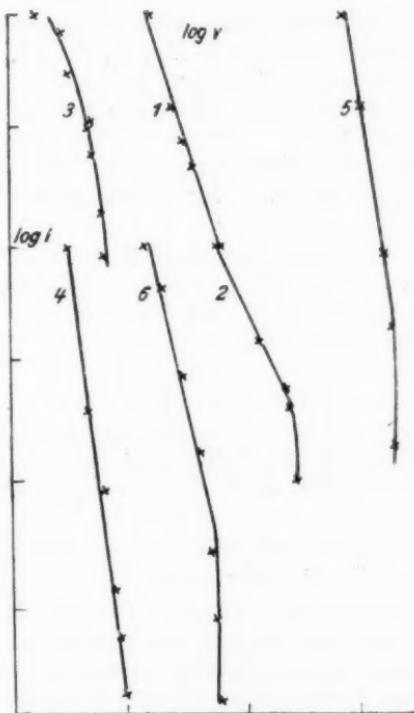
Die Kurvengruppe 1 in Tafel I zeigt das Ansteigen der benötigten Spannung für das Einsetzen beobachtbarer Ströme mit zunehmender Pumpdauer. Mit weiterer Dauer ändert sich die Größenordnung der Ströme. Diese Änderung setzt sich mit einsetzender Entgasung fort, wie Kurve 1 (von links; gestrichelt) der Gruppe 2 erkennen läßt. Für höchste Entgasungsdauer (Kurve 2 der Gruppe 2) und für eine wiederholt im Hochvakuum angeschmolzene, frisch polierte und im Versuchsröhr weiter entgaste Spitzenelektrode (strichpunktiierte Kurve der Gruppe 3) ändert sich die Größenordnung der Ströme nicht mehr. Doch steigt vergleichsweise die für das Einsetzen einer bemerkbaren Entladung nötige Spannung weiter. Auch nimmt die Steilheit des Anstieges der Charakteristik ab. Bei den 3 Kurven der Gruppe 1 sind die höchsten Stromwerte sehr

unsicher; die eingetragenen Punkte bedeuten nur einen äußerst starken Stromanstieg mit zunehmender Spannung. Doch ist diese Zone für weitere Betrachtungen von großer Bedeutung. Die Kurven der Gruppe 1 sind weiter nicht genügend genau reproduzierbar, sie geben nur den Charakter des starken Stromanstieges, der aber völlig gewahrt bleibt. Die erste Kurve der Gruppe 2 kann genügend reproduziert werden. Kurve 2 dieser Gruppe und die Kurve der Gruppe 3 sind für die gleichen Elektroden beliebig reproduzierbar. Das als Anode dienende Tantalblech in Gruppe 3 der Tafel I war durch Stromheizung bis nahe an den Schmelzpunkt unter Beobachtung der in § 6 gegebenen Regeln entgast.

Trägt man die in Tafel I wiedergegebenen Charakteristiken logarithmisch auf (Tafel II), so lassen sich aus den so erhaltenen Kurven weitgehende Schlüsse hinsichtlich der Entladungsform ziehen. Es zeigt sich nämlich, daß je nach Vorbehandlung der Elektroden und je nach den äußeren Umständen, unter denen die Entladung verwirklicht wird, die ganze Kurve — soweit gemessen — oder fast immer ein Teil derselben mit sehr großer Annäherung als Gerade unter verschiedenster Neigung aufgefaßt werden kann. Bei nicht in jeder Weise vollkommen behandelten Elektroden im Sinne der bisherigen Darlegungen lassen sich je nach Zusammentreffen verschiedener Umstände beliebige Entladungsgesetze erhalten. Daraus erklärt sich mühelos, daß in einem Falle bei Platin (vgl. oben) das $V^{2/3}$ -Gesetz in großer Annäherung herauskam. Variiert man auch noch Abstände und Außenvakuum, so sind sogar Fälle beobachtbar, wo eine starke Annäherung an das Ohmsche Gesetz festzustellen ist. Es zeigt sich also eindeutig, daß der Stromübergang bei kleinen Elektrodenabständen durch das Zusammentreffen aller möglichen Überlagerungsscheinungen bedingt sein kann, wenn nicht die bisher beschriebenen störenden Umstände verschiedenster Art, welche die Entladung beeinflussen, weitgehendst beseitigt werden, wie dies in den Kurven der Gruppe 2 und insbesondere bei Gruppe 3 der Tafel I zum Ausdruck kommt. Die an den logarithmischen Kurven stehenden Nummern in Tafel II entsprechen fortlaufend den Kurven in Tafel I, von links nach rechts laufend.

Auch bei den Kurven 5 und 6 in Tafel II, die also die vollkommensten Versuchsbedingungen wiedergeben, sind aus-

gezeichnete Stellen zu bemerken, von denen ab die Kurve anders gerichtet verläuft. Es wird später gezeigt werden, daß diese Stellen für die Auffassung der Entladungerscheinungen von größter Bedeutung sind. Sie treten auch bei nicht entgasten Elektroden auf, sogar in noch viel ausgesprochenerem



Tafel II

Maße. Hat man zwei symmetrische Flächenelektroden, die mangels entsprechender Vorbehandlung noch die eingangs erwähnten Metallabschleuderungen zeigen, so treten diese Unstetigkeitszonen infolge der ganz unregelmäßigen und sprunghaften Stromwerte nicht sichtbar in Erscheinung. Bei den beobachteten und zu den Messungen benutzten Elektrodenabständen gibt es jedoch immer eine kritische Spannung — je

nach Vorbehandlung früher oder später einsetzend —, bei welcher der Strom so stark ansteigt, daß der gewählte Meßbereich des Instrumentes nicht mehr ausreicht, um die Erscheinung weiter zu verfolgen. Nur durch Benutzung relativ sehr geringer Begrenzungswiderstände im Meßstromkreis (§ 4, 3) traten diese Vorgänge genügend in Erscheinung.

Die bei den bisher dargestellten Ergebnissen stets als Kathode benutzten Spitzen hatten den in Fig. 11, Taf. IV, dargestellten Winkel. Der wirksame Teil dieser Spitzte konnte infolge der Poliermethode als sphärische Fläche von kleinem Krümmungsradius aufgefaßt werden. Durch mikroskopische Kontrolle wurde erreicht, daß diese Krümmungen für alle Versuche möglichst gleich waren. Ihr Krümmungsradius betrug: 0,08 (3) mm.

Es sei noch erwähnt, daß die in Tafel II wiedergegebenen logarithmischen Kurven ohne irgendeine ursächliche Beziehung zueinander lediglich unter dem Gesichtspunkt der Raumausnutzung dargestellt sind.

2. Verschiedene Meßreihen

Nachdem im § 9, 1 der Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Entladungscharakteristik gezeigt war, sollen nachstehend verschiedene Meßreihen unter den besten erreichbaren experimentellen Umständen mitgeteilt werden.

Tafel III zeigt die Stromspannungskurven für zwei symmetrische sphärische Tantalkontakte:

Die Kurven sind mit genügender Genauigkeit reproduzierbar, die höchsten eingetragenen Stromwerte aus bereits mitgeteilten Gründen nicht mehr erfaßbar. Mißt man für einen gegebenen Abstand vom höchsten Spannungswert, rückwärts gehend, die Charakteristik noch einmal durch, so zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, daß die jeder Spannung entsprechenden Stromwerte um einen kleinen, ziemlich konstanten Faktor kleiner sind gegenüber der aufsteigenden Messung. Eine ähnliche Erscheinung wurde von K. Cunradi¹⁾ bei dem Versuch, von dem von Lilienfeld beschriebenen Aonaeffekt eine Charakteristik aufzunehmen, beobachtet. Sie

1) K. Cunradi, Beiträge zur autoelektronischen Entladung. Leipziger Dissertation 1925.

bei
Meß-
schei-
sehr
4, 3)

hode
stellten
e der
ungs-
trolle
suche
trug:

openen
hung
aum-

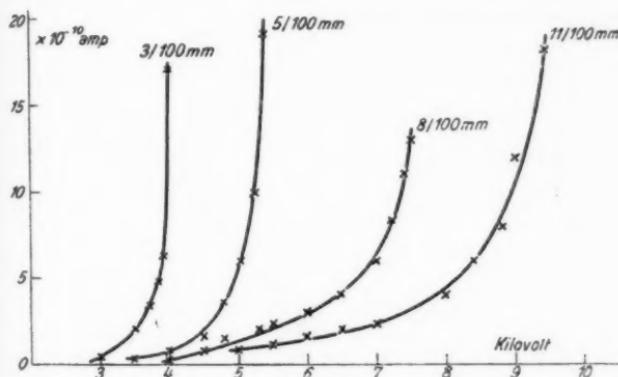
ngen
hend
xperi-

sym-

uzier-
mit-
n für
rück-
zeigt
nung
kon-
Mes-
adi)
openen
Sie
Leip-

steht im Zusammenhang mit später zu behandelnden Ergebnissen.

Es zeigt sich, daß die zur Erzeugung gleicher Ströme in verschiedenen Abständen erforderliche Spannung nicht proportional mit den Abständen steigt, wohl aber in genügender



Tafel III

Zwei Tantalelektroden, sphärisch, symmetrisch ($r = 20$ mm),

Kontaktabstände in Millimetern oben an jeder Kurve,

Abszissen: Kilovolt,

Ordinaten: Ströme $\times 10^{-10}$ Amp.

Elektroden nicht angeschmolzen, Gesamtentgasungsdauer etwa $4\frac{1}{2}$ Stunden,

Außenvakuum: $3,2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

Versuchsröhr I (Fig. 6).

Tafel IV zeigt für die vorstehenden Kurven (Tafel III) den Potentialgradienten für drei verschiedene Stromstärken.

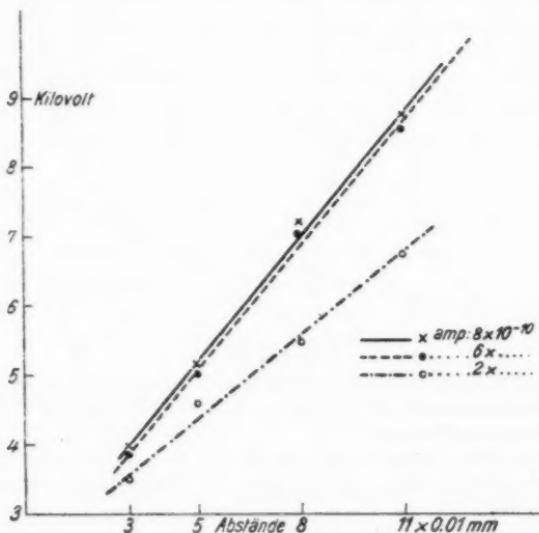
Abszissen: Elektrodenabstände in mm $\times 0,01$.

Ordinaten: Spannungen in Kilovolt.

Annäherung linear. Trägt man für die in Tafel III wiedergegebenen Werte nicht die Spannung sondern das Feld als Funktion der Ströme auf, so zeigt sich, daß die Kurven nicht zusammenfallen.

Es ist ersichtlich, daß die in Tafel IV dargestellten Potentialgradienten für verschiedene Ströme ein abweichendes Verhalten zeigen. Wenngleich ohne großen Fehler die Kurven als Gerade dargestellt werden können, so sind doch bei allen

Meßreihen — wie auch in der Abbildung erkennbar — kleine Abweichungen vorhanden. Sie kehren so stetig wieder, daß sie sicher nicht als Meßfehler aufzufassen sind. Vielmehr ist anzunehmen, daß bereits für die hier benutzten Elektrodenabstände der Einfluß der Oberflächenkrümmung der Kontakte in Erscheinung tritt. Auf größere Abstände ausgedehnte Messungen bestätigen diese Annahme.



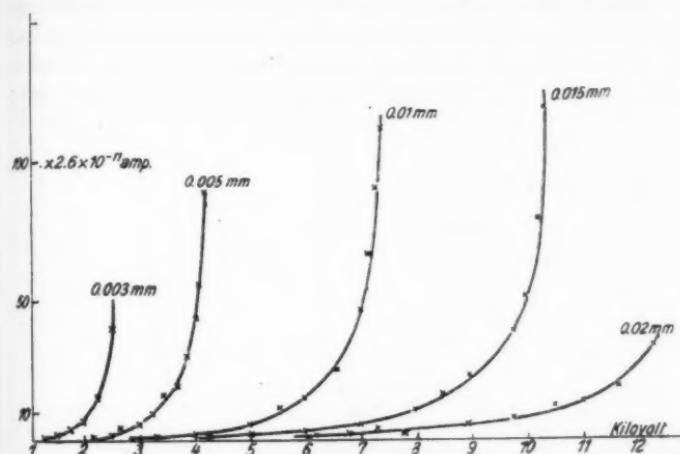
Tafel IV

Zwei Tantalelektroden, symmetrisch, Enden sphärisch ($r = 20$ mm), Potentialanstieg als Funktion des Elektrodenabstandes für jeweils gleiche Ströme.

Da sich schlanke Spitzen besser entgasen lassen als relativ dicke zylindrische Elektroden und auch dem im Hochvakuum benutzten Schmelzverfahren leichter zugänglich sind, wurden die Messungen auch auf diesbezügliche Elektrodenanordnungen ausgedehnt, so, daß eine Spitzte beschriebener Form einer Elektrode mit schwächer gekrümmter Oberfläche gegenübergestellt wurde.

Tafel V zeigt die Charakteristik für eine derartige Anordnung, die im Versuchsrohr I (Fig. 6) wiederholt durchgemessen

kleine
, daß
hr ist
oden-
kontakte
ehnte
wurde. Da eine gut vorbehandelte Spitze, wie beschrieben,
schon an sich ein reineres Arbeiten gestattet gegenüber sym-
metrischen sphärischen Elektroden, so war es möglich, hierbei
noch auf wesentlich kleinere Abstände überzugehen, ohne daß
am Galvanometer beobachtbare Störungen aufgetreten wären.



Tafel V

Tantalspitze gegen sphärische Tantalelektrode im Rohr I (Fig. 6),
Tantalspitze wie Fig. 11, wirksamer Teil $r = 0,08$ (4) mm im Hoch-
vakuum angeschmolzen, neu poliert,

sphärische Tantalelektrode: $r = 4$ mm,

Gesamtentgasungsduer etwa 30 Stunden,

Außenvakuum: $1,2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg,

Kontaktabstände in Millimetern oben an jeder Kurve,

Abszissen: Kilovolt,

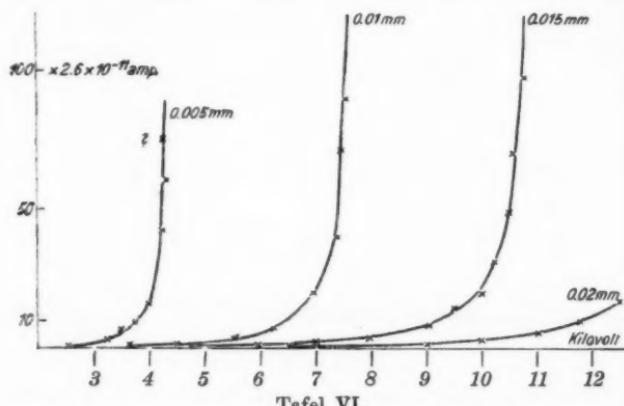
Ordinaten: Ströme $\times 2,6 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Gegenüber den in Tafel III dargestellten Kurven steigt
hier die für die Einleitung des Stromübergangs benötigte
Spannung stark an. Der Anlaufteil der Kurven ist länger und
flacher. Die Felder nähern sich stark der Größenordnung
 10^7 Volt/cm.

Bei dem folgenden Versuch, der in Tafel VI wieder-
gegeben ist, steigen die Spannungen bzw. Felder noch weiter
an. Hierbei ist im Versuchsrohr II (Fig. 8) als Anode ein ge-
spanntes Tantalblech benutzt, das bis nahe an den Schmelz-

punkt entgast ist. Allerdings war es hierbei nicht möglich, mit den Abständen unter 0,05 mm zu gehen. Es ist bemerkenswert, daß auch bei den benutzten Abständen keine Durchbiegung des gespannten Bleches infolge der auftretenden Zugkräfte beobachtet wurde.

Bei diesem Versuch konnte die Kurve für Abstand 0,02 mm mangels höherer Gleichspannung nicht weiter fortgesetzt werden. In Tafel VII sind die Potentialgradienten für die in Tafel V und VI wiedergegebenen Charakteristiken dargestellt und zwar



Tafel VI

Tantalspitze gegen gespanntes Tantalblech im Rohr II (Fig. 8),
Tantalspitze, wie Fig. 11, (Taf. IV), wiederholt im Hochvakuum
angeschmolzen, neu poliert, wirksamer Teil: $r = 0,08$ (2) mm,
Tantalblech: 0,07 mm dick, 4 mm breit, bis nahe an Schmelzpunkt
entgast, wiederholt poliert.

Gesamtentgasungsduar etwa 30 Stunden,

Außenvakuum: $2,6 \cdot 10^{-7}$ mm Hg,

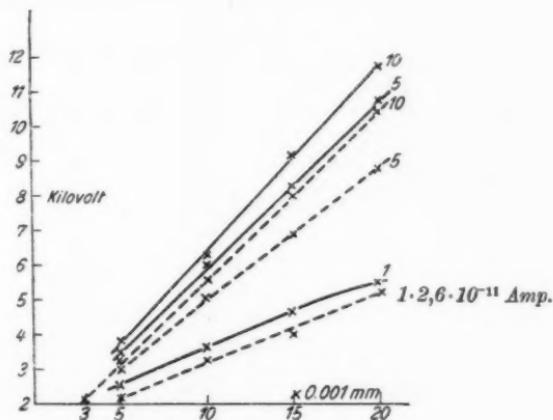
Kontaktabstände in Millimetern oben an jeder Kurve,

Abszissen: Kilovolt,

Ordinaten: Ströme $2,6 \cdot 10^{-11}$ Amp.

für drei verschiedene Stromstärken. Die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf den Versuch Tantalspitze—Blech, die gestrichelten auf den; Tantalspitze—sphärische Elektrode. Auch hier machen sich wieder Anzeichen eines nicht streng geradlinigen Verlaufes bemerkbar. Die Kurven für die stärkeren Ströme nähern sich einem proportionalen Verlauf der Spannung mit dem Abstand, doch ist diese Eigenschaft wiederum nicht

streng erfüllt und wohl nicht durch die Versuchsfehler allein zu erklären. Vielmehr dürfte auch hier der Einfluß der Krümmungen erkennbar sein. Für die schwächsten meßbaren Ströme ($1 \cdot 2,6 \cdot 10^{-11}$ Amp.) stellen die Kurven gleichzeitig den *kritischen* Potentialgradienten dar, also das für die Versuchsanordnung merkbare Einsetzen einer Entladung. Für diese Kurven ist die Proportionalität am schlechtesten erfüllt, doch dürfte das mit an der sehr schwierigen und ungenauen Feststellung des Vorhandenseins so schwacher Ströme liegen in bezug auf die Empfindlichkeit des Instrumentes.



Tafel VII

Entladungsspannung als Funktion des Elektrodenabstandes für jeweils gleiche Ströme von $1, 5, 10 \cdot 2,6 \cdot 10^{-11}$ Amp.,

Tantalspitze—Tantalblech (Kurven ausgezogen, vgl. auch Tafel VI),

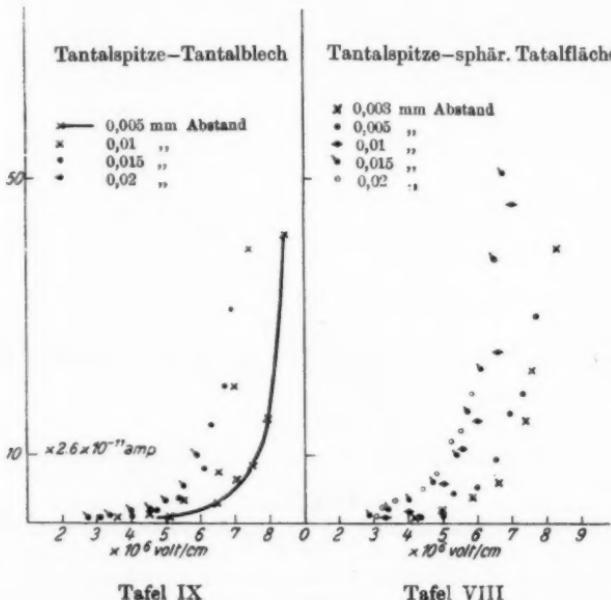
Tantalspitze—sphärische Elektrode (gestrichelt vgl. auch Tafel V),

Abszissen: Elektrodenabstände in mm · 0,001,

Ordinaten: Kilovolt.

Es ist für die weitere Deutung der beschriebenen Entladungsvorgänge von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die auftretenden Felder einigermaßen konstant sind. Trägt man die Ströme als Funktion der Felder für die untersuchten Abstände auf, so müßten demnach die verschiedenen Abständen entsprechenden Kurven zusammenfallen. In den Tafeln VIII und IX sind die diesbezüglichen Zusammenstellungen, entnommen den Tafeln V und VI, wiedergegeben.

Es zeigt sich für die größeren Abstände eine gute Überlagerung der Kurven; für die kleinen fehlt das Zusammenfallen. Doch ist zu entnehmen, daß für den Anlauf der Kurven die Übereinstimmung am besten ist, auch für die kleinen Abstände. Dieser Teil der Kurven entspricht aber Werten, die am sichersten gemessen werden können. Außerdem fallen Abstandsänderungen (insbesondere ist dies, wie schon erwähnt, bei dem ausgespannten



Tafel IX

Tafel VIII

Blech zu befürchten) bei den kleinsten Abstandswerten prozentual am meisten ins Gewicht. In der Tat zeigen ja gerade diese Werte die größte Abweichung. Doch dürfte im Hinblick auf die Schwierigkeit der ganzen Messungen die Übereinstimmung eine genügende sein. Trotzdem ist, wie wiederholt bei Darstellung der Gradienten bemerkt, aus den Messungen — selbst unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Versuchsfehler bei diesen kleinen Abständen — zu entnehmen, daß das Feld für immer größer werdende Abstände nicht konstant

bleibt. Bei den kleinsten Abständen wird dabei die Potentialdifferenz verhältnismäßig geringer.

Obwohl aus den Kurvendarstellungen die Einzelwerte genügend genau zu entnehmen sind, soll in der nachstehenden Tabelle eine Zusammenstellung der Messungen für die Kurven der Tafel VI gegeben werden. Jeder Einzelwert ist dabei das Mittel aus drei gemessenen, die voneinander wenig abweichen.

Tantalblech—Tantalspitze (Tafel VI).

Abstand	Skalenteile ¹⁾	Volt	Feld
0,005 mm	1	2550	$5,1 \cdot 10^6$ Volt/cm
	3	3250	6,5
	0,5	3500	7,0
	8,5	3750	7,5
	15,5	4000	8,0
	42,0	4250	8,5
	60,0	4350	8,7
	75	4250!	Spannung sinkt (Äonaeffekt)
	1	3650	
	1,5 (6)	4500	
0,01 mm	3,5	5500 (50)	
	7,5	6500	
	20,0	7000	
	39,5	7400	
	70 (5)	7500	
	(89)	7550 ?	
	1	4650	
	1,3	6000	
	2,0	7000	
	3,8	8000	
0,015 mm	8	9050	Spannung sinkt (Äonaeffekt)
	14,5	9500	
	20,0	10000	
	31,0	10250	
	49	10500	
	70	10600	
	96 ?	10800	
	1	5500	
	1,3 ?	6500	
	1,5	7000	
0,02 mm	1,7	8000	Spannung sinkt (Äonaeffekt)
	2,0	9000	
	3,3	10000	
	5,5	11050	
	10	11750	
	17	12500	
			6,25

Die Werte hinter dem Komma sind dabei auf eine Stelle abgerundet.

1) 1 Skalenteil = $2,6 \cdot 10^{-11}$ Amp.

§ 10. Diskussion der Meßergebnisse

Die bisherigen Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, die eingangs ausführlich beschriebenen und von anderen Forschern (a. a. O.) wiederholt diskutierten Störungsscheinungen mechanischer Art durch entsprechende Behandlung der Elektroden im extremen Vakuum so weitgehend zu beseitigen, daß für große Gebiete zuverlässige und reproduzierbare Stromspannungsmessungen in bezug auf das vorliegende Problem ermöglicht werden. Es zeigte sich dabei, daß der Entgasungsgrad der Elektroden für die Größenordnung der Ströme eine wesentliche Rolle spielt. Im Zusammenhang damit konnte gezeigt werden, daß für die Stromspannungscharakteristik beliebige Gesetze zu erhalten sind, solange nicht der höchste Entgasungszustand der Metalle durch Schmelzen im Hochvakuum hergestellt ist. Die bisher beobachteten Effekte, sei es in Luft von Atmosphärendruck oder in einem mäßigen Vakuum (Rother, a. a. O.), oder in einem besseren Vakuum — jedoch nicht Hochvakuum im Sinne der Technik (Hoffmann, Rohmann, a. a. O.) — müssen also im Sinne der vorliegenden Ergebnisse als eine Übereinanderlagerung verschiedener Entladungsvorgänge gedeutet werden. Diese können dabei, je nach benutzter Arbeitsmethode, darüber hinaus mehr oder weniger durch die beschriebenen und diskutierten Störungsscheinungen beeinflußt gewesen sein. Es ergibt sich mit Sicherheit, daß ein Elektroneneffekt im Sinne vorstehender Diskussion, jedoch nie in so isolierter Form, wiederholt von den beteiligten Forschern beobachtet worden ist. Es wurde gezeigt, daß sehr wohl durch Zusammenwirkung aller diskutierten Einflüsse sogar eine Art Ohmschen Gesetzes vorgetäuscht werden kann, wie dies vom Verfasser¹⁾ früher unter Versuchsbedingungen, die mit den jetzigen überhaupt nicht zu vergleichen sind, erhalten wurde. Dieses Ergebnis wurde schon damals hinsichtlich seiner Deutung als der weiteren Untersuchung bedürftig bezeichnet. Für die als notwendig erkannte Nachprüfung wurde an gleicher Stelle²⁾ ein möglichst hohes Vakuum als erforderlich erachtet, wie es dann auch vom Verfasser zuerst

1) F. Rother, Leipziger Dissertation 1914; Ann. d. Phys. 44. S. 1238. 1914.

2) F. Rother, Ann. d. Phys. 44. S. 1269/70. 1914.

im Sinne der Hochvakuumtechnik verwirklicht wurde.¹⁾ Weiter wurde damals die Vermutung ausgesprochen²⁾, daß in größeren Elektrodenabständen das beobachtete „Ohmsche Gesetz“ nicht mehr gilt. Im Zusammenhang damit verdient hervorgehoben zu werden, daß auch H. Rohmann³⁾ für sehr kleine Elektrodenabstände von einer „Art metallischer Leitung“ spricht und zwar ebenfalls bei nicht entgasten Metallen. Es wird kaum zu entscheiden sein, ob für diese Erscheinung der Einfluß einer Störungsform (halbleitende Schicht, Elektrolyse) allein maßgebend ist. Hr. G. Hoffmann führt diese Erscheinung auf eine Art Brückenbildung durch eine schlecht leitende Schicht zurück.⁴⁾ Wenngleich die Versuche von A. Szekely⁵⁾ — wie es Hr. Hoffmann tut — m. E. für seine Erklärung nicht als Beweis herangezogen werden können, da sie unter Benutzung ganz anderer Hilfsmittel und Versuchsbedingungen angestellt sind, so muß doch im Sinne der eingangs geschilderten Störungsuntersuchungen mit der Möglichkeit von Metallstaubbildung gerechnet werden, besonders bei ungünstigen Kontaktformen und bei nicht entgasten bzw. geschmolzenen Metallen. Bei geeigneter Kontaktform und bei günstigen Abständen werden gröbere Teilchen aus der Achse der Entladungsbahn nachweisbar herausgeworfen. Der Hoffmannsche Einwand könnte also nur für sehr kleine Abstände und unter den beschriebenen anderen Umständen zu Recht bestehen. Aber auch dann würden für die Oberflächen dieser kleinen „Brückenteilchen“ wieder die Rohmannschen Überlegungen für sehr kleine Abstände gelten müssen. Denn daß von Brücken im groben Sinne nicht die Rede sein kann, haben die hier mitgeteilten Störungsuntersuchungen dargetan; ein Durchbrennen — auch bei relativ starken Strömen — konnte weder physikalisch noch chemisch nachgewiesen werden.

Jedenfalls hat die Benutzung eines hochempfindlichen *Galvanometers* zur Enthüllung dieser Erscheinungen geführt. Würde man — wie vielfach geschehen — die Auflademethode über die Kontakt trennungsstrecke hinweg im Zusammenhang

1) F. Rother, Physik. Zeitschr. 23. S. 423. 1922.

2) F. Rother, Leipziger Dissertation, S. 49/10.

3) H. Rohmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 311. 1925.

4) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 381. 1921; 31. S. 882. 1925.

5) A. Szekely, Zeitschr. f. Phys. 22. S. 51. 1924.

mit einem Elektrometer mit großer Schwingungsdauer benutzen, so ist zu befürchten, daß zu kurz genommene Aufladezeiten eine weitere Entstellung der Meßergebnisse herbeiführen können, und zwar nicht nur wegen der Trägheit des Systems, sondern auch deshalb, weil die gemessene Aufladezeit durch eine *momentan* vorhandene Störung bedingt sein kann, besonders bei nicht entgasten Elektroden, wie dargetan. Das Galvanometer ließ diese momentanen Vorgänge erkennen. Erst nach Prüfung des Entladungsverlaufs mit diesem Instrument wird man um so beruhigter mit einem sehr hoch empfindlichen Elektrometer, also mit viel schwächeren Strömen arbeiten dürfen, wenn die Kontakte entsprechend vorbehandelt sind.

Die Höhe der zur Anwendung gekommenen Felder, ihre weitgehende Konstanz und die Eigenschaften der Potentialgradienten für gleiche Ströme sprechen bisher dafür, daß eine sehr reine Elektronenentladung vorliegt. Vergleichende Versuche mit verschiedenen Metallen setzen — wie auch noch gezeigt wird — eine völlig beherrschbare Form der Elektrodenoberflächen voraus. So dürfte aus den behandelten Störungsercheinungen, insbesondere aus dem Einfluß der inneren und äußeren Gasbeladung nicht entgaster Metalle zu folgern sein, daß bisher veröffentlichte Werte über Ströme, die unter gleichzeitiger Anwendung von zwei verschiedenen Metallen als Elektroden gewonnen wurden, wesentlich durch alle diese Störungen entstellt sein dürfen, so daß bindende Schlüsse hinsichtlich eines Elektroneneffektes daraus wohl nicht gezogen werden können.

Bei den vorstehenden Versuchen mit unsymmetrischen Elektrodenoberflächen *sperrte* in jedem Fall die Anordnung den Strom im Bereich der benutzten Meßmittel *vollständig*, wenn die schwächer gekrümmte Elektrode zur Kathode gemacht wurde.

Für die kleinsten untersuchten Elektrodenabstände erwiesen sich die Felder als verhältnismäßig geringer als in den übrigen Entfernungen, doch liegt gerade hier im Zusammenhang mit dem im Rohr II benutzten ausgespannten Anodenblech die Möglichkeit einer Durchbiegung im Augenblick des Anlegens der Potentialdifferenz vor. Deshalb soll vorläufig von einer anderen möglichen Deutung dieser Erscheinung abgesehen werden. Für größer werdende Abstände macht sich notwendiger-

weise der Einfluß der Krümmung der Oberflächen geltend, so daß das Feld keine völlige Konstanz im Zusammenhang damit aufweisen kann.

Eine nennenswerte, die Messungen beeinflussende Ionisation war bei dem vorhandenen Außenvakuum nicht zu erwarten und auch nicht nachzuweisen. Bei der nicht zu vermeidenden Länge der Elektroden konnte nur eine von den Stielen ausgehende Stoßionisation in Frage kommen. Auch diese konnte aber bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen störende Beiträge nicht erreichen. Gasausbrüche aus schlecht vorbehandelten Elektrodenoberflächen verrieten sich sofort durch Unstetigkeiten am Galvanometer.

Es liegt nahe und ist auch schon von H. Rohmann erwähnt worden¹⁾, im Zusammenhang mit den Strommessungen eine e/m -Bestimmung auszuführen. Aus vakuumtechnischen Gründen war eine genaue Messung mit den benutzten Versuchsanordnung nicht möglich, doch wurde der Einfluß eines sehr kräftigen Magneten auf die Entladungerscheinung untersucht. Bei den größten benutzten Elektrodenabständen (aus praktischen Gründen) wurde eine deutliche Abschwächung des Stromes beobachtet.

Eine Bestrahlung der Entladungsbahn mit einem starken Radiumpräparat blieb ohne Einfluß.

Im Sinne der Problemstellung war durch richtige Dimensionierung der Versuchsbedingungen ermöglicht worden, über ein relativ großes Gebiet von Störungen freie Messungen auszuführen. Es tritt nun die Frage nach dem Umfang dieses Gebietes auf und danach, was für Erscheinungen zu erwarten sind, wenn man durch Anlegung noch höherer Felder die Ströme nach höheren Größenordnungen zu weiter verfolgt. Es ist von grundlegender Bedeutung, auch hierfür den Einfluß von Gas im Metall im Auge zu behalten. Daß hier besondere Erscheinungen zu erwarten sind, ergibt sich schon aus der logarithmischen Auftragung der sehr steil ansteigenden Höchstromwerte in den Tafeln V und VI. Diese Werte, die nur unter besten Entgasungsverbindungen zu erfassen sind, zeigen für eben diesen Fall eine plötzliche Richtungsänderung in ihrem Verlauf, die am besten in den logarithmischen Kurven 5 und 6 der Tafel II wiedergegeben sind. Dieser Richtungsänderung

1) H. Rohmann, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 311. 1925.

kommt eine besondere Bedeutung zu, sie ist der Ausdruck für den Übergang der bisher durchforschten Entladungsvorgänge in den von Lilienfeld¹⁾ beschriebenen „Äonaeffekt“ in seiner von Lilienfeld noch nicht erreichten reinsten Form.

§ 11. Der „Äonaeffekt“

Bringt man in einem möglichst hohen Vakuum zwei unsymmetrische Elektroden, von denen die Kathode zweckmäßig als scharfe Spitze ausgebildet ist, auf einen gegenseitigen Abstand von wenigen Millimetern, so geht nach Lilienfeld bei Anlegung einer genügenden Potentialdifferenz (10^6 bis 10^8 Volt/cm) eine Elektronenentladung auf die Anode über, welche dann eine Röntgenstrahlung aussendet. Diese Erscheinung wurde von Lilienfeld als „autoelektronische Entladung“ oder auch als „Äonaeffekt“ bezeichnet. Über diesen Effekt sind Messungen bisher nicht veröffentlicht, mit Ausnahme zweier Kurven, die mit Hilfe einer mit Leichtmetallen präparierten Kathodenspitze erhalten wurden.²⁾ Auch von R. A. Millikan und C. F. Eyring³⁾ sind ähnliche Untersuchungen beschrieben worden, doch unter wenig definierten Versuchsbedingungen.

Schon früher war vom Verfasser ein Zusammenhang zwischen den bisher dargestellten Erscheinungen und dem „Äonaeffekt“ vermutet worden⁴⁾, doch wurden bisher zur Klärung dieser Frage keine Versuche unternommen.

Auch Lilienfeld spricht in seiner ersten Veröffentlichung (a. a. O.) von „nicht glatt vergleichbaren Versuchsbedingungen“. Er führte seinen ersten Versuch mit symmetrischen Elektroden (Schneiden) aus und erwähnt, daß mit zunehmender Entlüftung die zunächst zwischen den Elektrodenstielen übergehende, auf Stoßionisation beruhende Entladung (wie beim Hittorf'schen Umwegrohr) mehr und mehr zurückginge und ein Zustand sich einstellte, bei dem ein erheblicher Teil des Stromes den kürzesten Weg zwischen den Elektroden wähle. Es verschwindet weiter das Gasleuchten und auf der Anode zeigt sich das sichtbare, blaugraue Brennflecklicht. Eine Untersuchung der Cha-

1) J. E. Lilienfeld, Ber. d. sächs. Akad. d. Wissenschaft. **72**. S. 31. 1920; Physik. Zeitschr. **23**. S. 506. 1922.

2) J. E. Lilienfeld, Zeitschr. f. Phys. **15**. S. 46. 1923.

3) R. A. Millikan u. C. F. Eyring, Phys. Rev. **22**. S. 525. 1923.

4) F. Rother, Physik. Zeitschr. **23**. S. 423. 1922.

Charakteristik dieser Entladungsform ist von K. Cunradi (Leipziger Dissertation) durchgeführt im Zusammenhang mit der Feststellung, daß die Kathode eine geringe Erwärmung erfährt, wie dies von W. Wien in einer Diskussionsbemerkung¹⁾ als zu erwarten ausgeführt wurde. Bei dieser Untersuchung wurden, wie auch gelegentlich von Lilienfeld Fälle beobachtet, in denen bei den genannten Feldern keine Entladung mehr durch das Rohr zu bekommen war. Da es sich bei den für technische Röntgenstrahlenerzeugung unternommenen Versuchen immer um Ströme von 10^{-6} bis 10^{-3} Amp. handelte, so war der Begriff der Stromlosigkeit durch die relativ unempfindlichen, benutzten Meßinstrumente gegeben. Dieser Zustand der Elektroden wurde von Lilienfeld als „vergiftet“ bezeichnet. Dieser beschriebene technische Effekt ist sehr wenig stabil, doch nimmt nach Lilienfeld die Stabilität mit zunehmender Entlüftung zu.

Auf Grund des vermuteten Zusammenhangs der vom Verfasser beschriebenen Erscheinungen mit dem Äonaeffekt war es notwendig, den letzteren unter Bedingungen zu verwirklichen, wie sie im Laufe dieser Untersuchung benutzt wurden.

Es zeigte sich, daß bereits bei einem mäßigen Vakuum die Äonaentladung gleichzeitig mit leuchtenden Gasentladungen zu erhalten war, dabei kamen, obwohl gleichgerichteter Strom benutzt wurde, zunächst beide Elektroden ins Glühen. Mit zunehmendem Vakuum erkaltete die Kathode und der Glühgrad der Anode stieg. Bei 4 mm Elektrodenabstand (Spitze bis Platte) ging dabei ein Strom von 3,4 Milliamp. bei 35000 Volt Klemmspannung durch das Rohr. Vermindert man die Stromstärke so, daß die Anode dunkel wird, so sieht man mehrere Pünktchen auf derselben, die im blaugrauen Brennflecklicht leuchten. Es läßt sich also zeigen, daß hier eine Überlagerung eines Gaseffektes und eines autoelektronischen Effektes vorhanden sein kann, denn die typischen Brennfleckpunkte sind auch zu sehen, wenn in Gegenwart von Gas die Stromstärke so herabgemindert wird, daß eine Erhitzung der Elektroden nicht eintritt.

Setzt man die Entlüftung fort, so gelangt man zu den von Lilienfeld in technischen Röhren verwirklichten Verhältnissen. Es gelingt nicht, reproduzierbare Charakteristiken zu

1) J. E. Lilienfeld, vgl. Note 1, S. 354.

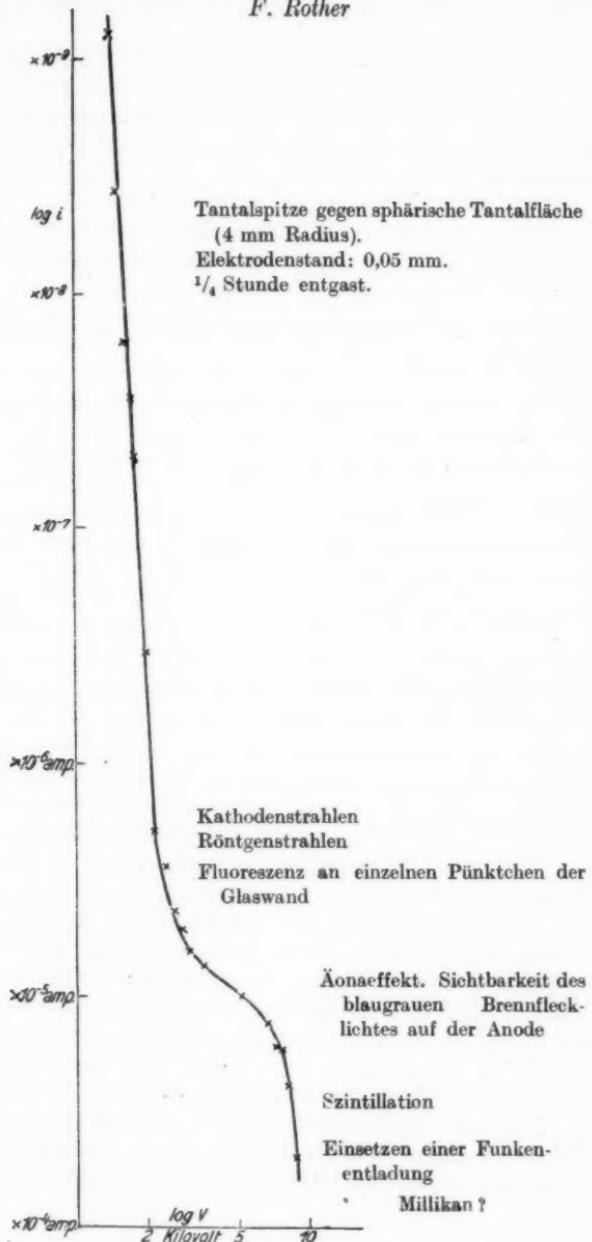
erhalten. Diese sind von K. Cunradi unter verschiedenen Umständen näher studiert worden.

Es wurde bereits früher erwähnt, daß bei den im Laufe vorliegender Untersuchung aufgenommenen Charakteristiken (Tafel III, V, VI) die höchsten Stromwerte mit dem hochempfindlichen Galvanometer nicht mehr genau zu erfassen waren. Doch deutete die bei der logarithmischen Form deutlich erkennbare Richtungsänderung bereits auf eine besondere Erscheinung hin. Zur Untersuchung des weiteren Verlaufs der Kurven wurde deshalb die Meßanordnung so geändert, daß noch ein zweites Meßinstrument geringerer Empfindlichkeit (Mikroamperemeter, 1 Skt. = $1,65 \cdot 10^{-6}$ Amp.) in den Meßstromkreis gelegt wurde, so daß beide Instrumente abwechselnd und unmittelbar ineinander übergreifend benutzt werden konnten. Dadurch konnten unmittelbar im Anschluß an die bisherigen Meßreihen die Ströme nach höheren Werten zu weiter verfolgt werden und zwar wie bisher unter dem Gesichtspunkt verschiedenster Entgasungszustände. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Cunradi waren dabei völlig definierte Verhältnisse hinsichtlich Elektrodenabständen und -oberflächen gegeben.

Es zeigte sich nun, daß es in der Tat möglich war, die Messungen unter den bisherigen Versuchsverhältnissen bis zum Eintreten der bereits charakterisierten Äonaerscheinung auszudehnen. Benutzte man Elektroden, die im Sinne der früheren Ausführungen vorbehandelt waren (wiederholtes Schmelzen im Hochvakuum, höchste Politur), so war es möglich, die Äonaentladungerscheinung bedeutend stabiler, als bisher bekannt, zu erhalten. Doch gab es immer ein kritisches Feld, bei dem Störungen durch Metallabschleuderungen eintraten, so daß zuletzt die Güte der Messungen durch die mechanischen Eigenschaften der Metalle bedingt war. Charakteristisch für das Eintreten neuer Erscheinungen war dabei der Knick in den Kurven 5 und 6 der Tafel II. Auch bei dieser Fortsetzung zu höheren Stromwerten zeigte sich der Gaseinfluß als bedingend für die Form der Charakteristik. Auch bei bester Entgasung und höchstem Außenvakuum trat der sichtbare Äonaeffekt auf, doch war dabei die *Größenordnung* der Ströme eine ganz andere als bei den von Lilienfeld und seinen Mitarbeitern (W. Hofmann, K. Cunradi) ausgeführten Versuchen in tech-

nischer Ausgestaltung. Für höchste Entgasung nehmen die Charakteristiken die Form der Kurven 5 und 6 (Tafel II) an. Aber auch bei mäßiger Entgasung, jedoch mit bester Politur der Elektroden, gelingt es, über viele Stromgrößenordnungen eine das ganze Gebiet umfassende Charakteristik aufzunehmen. Eine solche ist in Tafel X wiedergegeben; sie ist mit den beiden erwähnten Strommeßinstrumenten zusammenhängend aufgenommen. Der gekrümmte Teil ist charakteristisch für das Einsetzen der sichtbaren Äonaentladung. Bei zunehmender Entgasung wird dieser Teil der Kurve immer kürzer und geht schließlich in die Form der Kurven 5 und 6 der Tafel II über. Geht man mit den Feldern noch höher, so setzt über die von K. Cunradi beschriebene „Szintillation“ hinweg eine glänzende Funken- bzw. Lichtbogenentladung ein, auch im höchsten Vakuum. Auch diese Erscheinung kommt in Tafel X im Zusammenhang zum Ausdruck. Man hat es also auch hier in der Hand, je nach Entgasung alle möglichen Kurvenformen zu erhalten. Der reinste Zustand entspricht aber bei höchster Entgasung eben dem, der von Lilienfeld in bezug auf die Elektroden als „Vergiftung“ bezeichnet wurde. Doch sind hier enorme Felder erforderlich, um schwache Ströme zu erhalten, im Gegensatz zu den Versuchen Lilienfelds, der Ströme bis zu einigen Milliamperes erhielt bei nicht vorbehandelten Elektroden im Sinne der vorliegenden Untersuchung.

Es ist also gezeigt worden, daß es möglich ist, in einer Charakteristik das ganze Gebiet der autoelektronischen Entladung an kalten Metallen zusammenhängend darzustellen. Dies war nur dadurch ermöglicht worden, daß bei bester Vorbehandlung der Elektroden diesbezügliche kritische Abstände benutzt wurden, die ein störungsfreies Arbeiten im Zusammenhang mit den Metalleigenschaften zulassen. Charakteristisch für die ganze Erscheinung ist bei nicht völliger Entgasung, daß Fälle eintreten, bei denen bei sinkender Spannung der Strom weiter ansteigt. Im Äonagebiet der Entladung wird bei mäßiger Entgasung beobachtet, daß auch mit steigender Spannung der Strom zunächst nur mäßig ansteigt, so daß man den Eindruck einer plötzlich gesteigerten Leitfähigkeit der Entladungsbahn erhält. Nach diesen Feststellungen ist es durchaus wahrscheinlich, daß früher vom Verfasser bei sehr kleinen Elektrodenabständen diese Verhältnisse schon verwirklicht worden



Tafel X

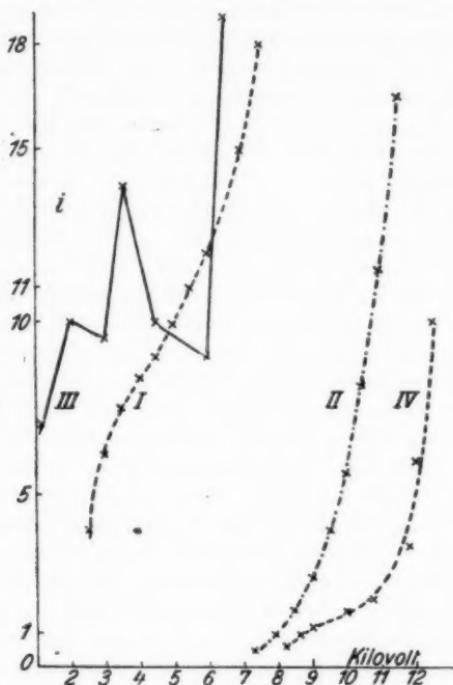
sind, ohne daß es möglich gewesen wäre, eben wegen der kleinen Abstände Einblicke in die Vorgänge zu erhalten. Bei unentgasten Metallen können auch hier durch Zusammentreffen verschiedener Störungen alle möglichen Gesetze, wie im Anlaufteil der Charakteristik (§ 9), gefunden werden. Von Wichtigkeit ist, wie auch aus der Kurve X ersichtlich, daß bereits *vor* Auftreten des sichtbaren, graublauen Brennflecklichtes auf der Anode Kathoden- und Röntgenstrahlung, die sich in der Fluoreszenz einiger Pünktchen auf der Glaswand äußerte, beobachtet wurde. Wir haben hier offenbar die experimentelle Verwirklichung der Erscheinung des Übergreifens des Feldes in die Metalloberfläche der Kathode vor uns, wie sie von W. Wien in einer Diskussionsbemerkung¹⁾ als wahrscheinlich dargelegt wurde. Bei höchstentgasten Metallen fällt das Eintreten dieser Erscheinungen in ihrer Auswirkung genau mit der Richtungsänderung der Entladungscharakteristik (5 und 6, Tafel II) zusammen; erst später bei weiterer Spannungssteigerung tritt der sichtbare Äonaeffekt in Erscheinung. Es ist bemerkenswert, daß das Auftreten der blaugrauen Brennfleckpünktchen plötzlich erfolgt und nicht in einer allmählich zunehmenden Helligkeit. Das Primäre ist also eine durch das Eindringen des Feldes in die Metalloberfläche bedingte Strahlung der Kathode. Erst die durch das Feld im Metall losgerissenen Valenzelektronen bedingen den auf der Anode sichtbaren Äonaeffekt. Bis zu diesem Punkt dürfte also die vom Verfasser dargestellte autoelektronische Entladung (Anlaufteil der Kurven in Tafel III, V, VI), wie sie in Tafel X zusammenhängend zum Ausdruck kommt, durch die von P. Debye²⁾ behandelte Elektronenschicht an der Oberfläche der Metalle bedingt sein.

Tafel XI (I) zeigt das Gebiet des Überganges von dem vom Verfasser untersuchten Effekt zur Äonaerscheinung in gewöhnlicher Koordinatendarstellung, entnommen aus Tafel X. Kurve I gibt also die Fortsetzung der in Tafel III, V, VI dargestellten Kurven nach höheren Stromwerten zu, für ein mäßig entgastes Metall. Ist das Äonaübergangsgebiet überwunden, so erfolgt der weitere Kurvenanstieg in ähnlicher Weise, wie dies in der daneben gestellten Kurve II, Tafel XI, zum Ausdruck kommt. Diese ist der Arbeit von K. Cunradi (a. a. O.)

1) J. E. Lilienfeld, vgl. Note 1, S. 354.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 33. S. 441. 1910.

entnommen und zeigt ebenfalls eine autoelektronische Charakteristik, die aber den Übergang zu dem vom Verfasser



Tafel XI

Abszisse	Ordinate	Elektrodenabstand
Kurve I: Kilovolt	Ströme $\times 10^{-6}$ Amp.	0,05 mm
Kurve II:	$\times 10^{-7}$ Amp.	1,34 mm
Kurve III:	$\times 10^{-6}$ Amp.	0,5 mm
Kurve IV:	$\times 10^{-7}$ Amp.	0,015 mm

Kathode: Spitze; Anode: ($r = 4$ mm) außer bei II.

Bei Kurve II ist die Krümmung der Kathodenspitze nicht bekannt (K. Cunradi), bei den übrigen Kurven war dieselbe ungefähr gleich und betrug 0,08 mm (Radius).

untersuchten Anlaufeffekt nicht enthält, sondern vielmehr das Gebiet der sichtbaren (technischen) Äonastrahlung. Infolge der anderen Spitzenform der Kathode und der höheren Ent-

gasung (jedoch noch nicht bis zur „Vergiftung“!) ist die Größenordnung der Ströme eine andere. Doch schließt sich die Kurve ungefähr dem oberen Teil der Kurve I (Tafel XI) an. Ihr starker Stromanstieg stimmt unter Berücksichtigung des höheren Entgasungsgrades völlig mit der in Tafel X dargestellten Fortsetzung nach Überwindung des Übergangsbereiches überein. Kurve III (Tafel XI) stellt das Übergangsgebiet von dem vom Verfasser untersuchten Effekt zum Äonaeffekt in analoger Weise für nicht entgaste und nicht polierte Metalle dar. Die sich überlagernden Störungen machen jede genaue Messung illusorisch. Kurve IV zeigt endlich das Übergangsgebiet zum Äonaeffekt für bestvorbehandelte Elektroden.

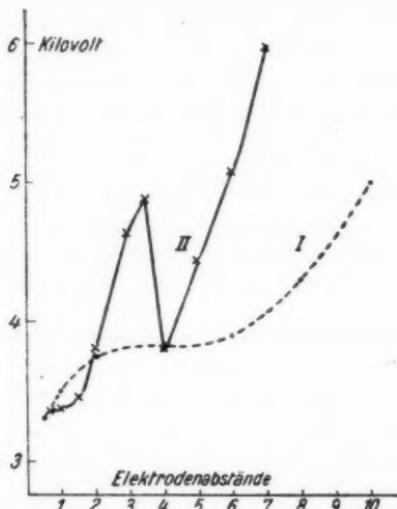
Aus der Zusammenstellung ist wiederum der Einfluß des Entgasungs- und Politurzustandes der Elektroden zu erkennen.

§ 12. Besondere Erscheinungen der autoelektronischen Entladung

Der von Lilienfeld beschriebene und von ihm für die Erzeugung von Röntgenstrahlen technisch weiter ausgestaltete Äonaeffekt fand bisher eben wegen der beschriebenen Instabilität keinen Eingang in die Praxis. Es wurde gezeigt, worin diese hindernden Erscheinungen bestehen und daß sich nach ihrer teilweisen Einschränkung andere Größenordnungen der übergehenden Ströme ergeben. Es ist physikalisch von Bedeutung, noch weiter auf die großen Einflüsse des Vorhandenseins von Gas in dem Entladungsrohr oder in den Elektroden experimentell einzugehen. Insbesondere erfahren dadurch frühere Messungen von kritischen Funkenpotentialen, wie sie besonders bei kleinen Elektrodenabständen von G. Hoffmann und amerikanischen Bearbeitern¹⁾ ausgeführt wurden, eine besondere Beleuchtung. In Tafel VII sind auch die kritischen Potentialgradienten, entnommen den Charakteristiken in Tafel V und VI, für besten Entgasungszustand der Elektroden dargestellt. Es interessiert, das Aussehen dieser kritischen Entladungspotentiale unter gleichen Versuchsbedingungen für nicht entgaste Metalle festzustellen. Tafel XII zeigt eine solche Untersuchung (Kurve I). Die Spitze (Kathode) war dabei hoch

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **11**. S. 961. 1910; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. S. 880. 1910; X. Hobbs, Phil. Mag. [6] **10**. S. 617. 1905; X. Kinsley, Phil. Mag. [6] **9**. S. 692. 1905; X. Earhart [6] **1**. S. 147. 1901; [6] **16**. S. 48. 1908.

poliert. Zum Vergleich sei eine von K. Cunradi (a. a. O.) aufgenommene Kurve (II) daneben gestellt, welche die Anspruchsspannung einer Äonaröhre wiedergibt. Die Spitze war



Tafel XII

Kurve I: Versuchsrohr II (Tantalspitze—gespanntes Tantalblech) poliert aber nicht entgast; Röhrenvakuum: $1,8 \cdot 10^{-7}$ mm Hg.

Abszisse: Elektrodenabstand $\times 0,1$ mm.

Ordinate: Kilovolt.

Meßkriterium: jeweils geringster wahrnehmbarer Strom = $7,8 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Krümmung der Spitze: $r = 0,06$ mm.

Kurve II (entnommen von Cunradi): Wolframspitze gegen Platte. Spitze nicht poliert; Krümmung unbekannt; entgast. Außenvakuum unbekannt.

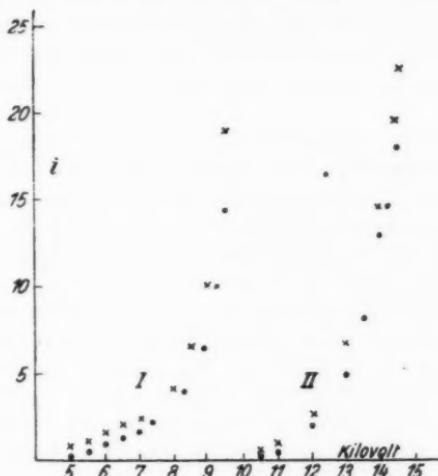
Abszisse: Elektrodenabstand $\times 1$ mm.

Ordinate: Kilovolt.

Meßkriterium: Einsetzen des Äonaeffektes. Strom nicht angegeben, jedoch um mehrere Größenordnungen höher als bei Kurve I.

Die Spitze war in beiden Fällen Kathode. Kurve II stellt also das in Tafel X gekennzeichnete Gebiet des Äonaeffektes dar, während Kurve I mit dem Anlaufgebiet derselben Kurve (Tafel X) verglichen werden kann.

dabei wohl entgast, aber *nicht* poliert. Die Unregelmäßigkeit der Charakteristik erklärt Cunradi dahin, daß mit steigender Spannung submikroskopische Nebenspitzen in Aktion treten.



Tafel XIII

Kurve I: zwei Tantalelektroden, symmetrisch ($r = 20$ mm) nicht im Hochvakuum geschmolzen, nicht allerhöchste Entgasung (sonst wie Tafel III).

Elektrodenabstand $11/100$ mm.

Abszisse: Kilovolt.

Ordinate: Ströme ($i \cdot 10^{-10}$ Amp.

\times = steigende Spannung; \cdot = sinkende Spannung.

Kurve II (K. Cunradi): Wolframspitze—Platte.

Spitzenkrümmung nicht bekannt.

Elektrodenabstand nicht genau bekannt.

Abszisse: Kilovolt.

Ordinate: Ströme ($i \cdot 10^{-6}$ Amp.

\times = steigende Spannung; \cdot = sinkende Spannung.

Im Anlaufgebiet wurde vom Verfasser und im Äonagebiet von K. Cunradi unabhängig eine weitere Erscheinung beobachtet (Tafel X), die ihre Erklärung durch den Entgasungszustand der Elektroden findet. Nimmt man für beide Gebiete eine Stromspannungscharakteristik auf, so erhält man im allgemeinen eine andere Kurve, wenn man mit der Spannung

hochgeht, als wenn man unmittelbar daran anschließend die Stromwerte mit abnehmender Spannung noch einmal zurückmißt. Die Erscheinung ist in Tafel XIII dargestellt und zwar gibt Kurve I eine derartige Meßreihe wieder, welche der Kurve IV (von links) in Tafel III entspricht für nicht völlig entgaste Elektroden, während Kurve II (Tafel XIII) wiederum das Gebiet des Åonaeffektes betrifft und von Cunradi aufgenommen wurde.

Es zeigt sich, daß in beiden Fällen die abwärts gemessenen Ströme geringere Werte bei gleicher Klemmspannung zeigen. Für das vom Verfasser hauptsächlich durchforschte Anlaufgebiet der Gesamterscheinung (vgl. Tafel X) kann gezeigt werden, daß bei volliger Entgasung der Elektroden beide Kurven zusammenfallen. Cunradi führt auch bei dem von ihm gemessenen Åonagebiet diese von ihm unabhängig gefundene Erscheinung auf, bei steigender Spannung frei werden des Gas zurück, das dann den Elektronenaustritt störe. Da er aber mit sehr feinen, nicht polierten Spitzen arbeitete, so ließe sich für diesen Fall auch eine Erklärung außerdem darin finden, daß mit höheren Feldern die feine Spitz verändert wird und dann entsprechend einem größeren Krümmungsradius bei gleicher Spannung geringere Ströme übergehen. Es ist anzunehmen, daß je nach Versuchsbedingungen beide Ursachen von Einfluß sein können und die in Tafel XIII wiedergegebene Erscheinung bedingen. Sicher ist aber, daß im Gesamtgebiet der autoelektronischen Entladung (Tafel X) in der Röhre vorhandenes Gas die Stromwerte vermindert bei gleicher Klemmspannung, sofern es sich um höchstentgaste Elektroden handelt, die nicht so lange im Gas gelassen werden, daß dasselbe wieder vom Metall aufgenommen wird. Selbstverständlich darf der Gasdruck dabei nicht so hoch sein, daß eine Entladung durch Stoßionisation an sich schon höhere Stromwerte herbeiführen könnte. Analoge Verhältnisse sind von O. Rietschel beim Photoeffekt im extremen Vakuum beobachtet worden.¹⁾

§ 13. Die Szintillation

Das Gebiet der autoelektronischen Entladung wäre nicht erschöpfend behandelt, wenn nicht einer Erscheinung Erwähnung

1) O. Rietschel, Ann. d. Phys. 80. S. 71. 1926.

getan würde, die von Lilienfeld als Szintillation bezeichnet wurde. Nach den Untersuchungen von Cunradi (a. a. O.) ist sie dadurch charakterisiert, daß bei kleinen Elektrodenabständen auf der Anode an Stelle des Brennfleckes ein grell leuchtender Punkt unter gleichzeitigem Spannungsabfall und Stromanstieg sichtbar wird. Cunradi hat darüber merkwürdige Charakteristiken aufgenommen, welche die Änderung von Strom und Spannung sogar wiederholt sehr gut zeigen. Er erklärt die Erscheinung damit, daß der Brennfleck auf Staub- oder Oxydteilchen der Antikathode trifft, so daß dadurch eine Verdampfung hervorgerufen würde.

Eine experimentelle Durchforschung dieses Entladungsbereites ergab, daß die Erscheinung — ebenso wie bereits das Gebiet des eigentlichen Åonaeffektes (Tafel X) — messend schwer zu erfassen ist, da bei den hier auftretenden Energien bereits eine so starke Erwärmung der Anode (und nach Cunradi eine geringere der Kathode) auftritt, daß die Elektrodenabstände nicht mehr definiert sind. Diese Messungen können mit Erfolg nur intermittierend ausgeführt werden, wenn man nicht sehr lange Einstellzeiten zugeben will.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche im Rahmen der vorliegenden Arbeit und im Anschluß an die anderen Messungen ergab sich folgendes.

Da die für die exakten Messungen benutzten Abstände zu klein waren, um zwischen den Elektroden die Erscheinung gut herbeiführen und beobachten zu können, wurde die zur Entgasung der Elektroden im Rohr I benutzte Åonaanordnung herangezogen. Sie ist in Fig. 13 dargestellt. Eine aus Tantalblech geschnittene Fahne mit zwei scharfen Spitzen steht den beiden (schwarz gezeichneten) Elektroden gegenüber. An der Fahne liegt der negative Pol einer Hochspannungsquelle, der positive an den beiden parallel verbundenen Elektroden. Diese werden im allgemeinen einen etwas verschiedenen Abstand von der jeweils gegenüberstehenden Spalte haben. Es zeigt sich, daß infolgedessen die Entladung nur zwischen einer Spalte und Elektrode einsetzt, eben da, wo sich die kürzeste Entladungsbahn befindet. Durch Einschalten eines entsprechenden Widerstandes in diesen Stromkreis läßt sich sofort erreichen, daß auch zwischen der anderen Spalte und Elektrode die Entladung einsetzt, so daß beide Spitzen gleichzeitig arbeiten. Ohne Wider-

stand vollzieht sich aber der Vorgang folgendermaßen: Ist die eine Elektrode (Anode) genügend entgast, so setzt hier die Entladung aus und die andere Spitze spricht gegen die noch nicht entgaste Elektrode an. Ist der gleiche Entgasungszustand erreicht, so springt die Entladung wieder auf die erste Elektrode (kürzerer Abstand) über usw. Es zeigt sich hier, wie wichtig es für die beschriebenen Versuche ist, auch die Anode weitgehend zu entgasen. Die Fahne mit den beiden Spitzen war hier nicht entgast. Ist ein gewisser Entgasungsgrad erreicht, so kann die Erscheinung der Szintillation beobachtet werden. Zwischen Spitze und Zylindermantel tritt plötzlich ein ruhig stehender, äußerst heller, kleiner Stern auf. Es zeigt sich, daß bei hochentgasten Elektroden dabei der Spannungsabfall nicht

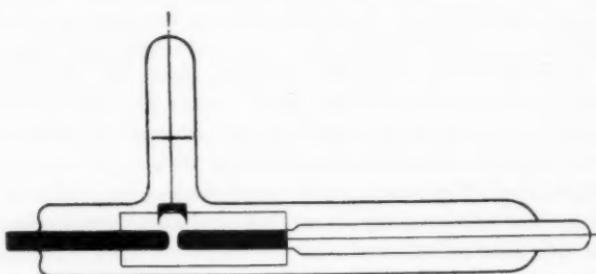


Fig. 18

so groß ist, als bei schlecht entgasten. Bei nicht entgasten Elektroden, also am Anfang des Stromüberganges, ist die Erscheinung nie beobachtet worden. Eine spektrale Untersuchung dieses Lichtes ergab, daß dasselbe ein kontinuierliches Spektrum aussendet, das ähnlich wie das graublaue Brennflecklicht¹⁾ eine starke Zunahme nach den kurzen Wellen zu zeigt. Doch wurde die Erscheinung bisher nur in einem lichtstarken Handspektroskop beobachtet. Ein Linienspektrum konnte dabei nie wahrgenommen werden. Bei völlig entgasten und wiederholt im Vakuum geschmolzenen Elektroden, deren Oberfläche hoch poliert war, konnte die Szintillation auch beobachtet werden, sogar bei einer solchen Belastung, daß das Antikathodenmetall bereits angestochen wurde. Dann zeigt sich im ersten Augen-

1) J. E. Lilienfeld u. F. Rother, Physik. Zeitschr. 21, S. 249. 1920.

blick ein Linienspektrum, welches das von der Szintillationserscheinung ausgehende, kontinuierliche überlagert. Doch tritt für diesen Fall fast unmittelbar ein Lichtbogen auf (Tafel X), der bei sehr kleinen Elektrodenabständen ein Zusammenschweißen der Kontakte zur Folge hat. Bei geringer Strombelastung, also im Anlaufgebiet des autoelektronischen Effektes kann die Szintillation nicht beobachtet werden. Sie ist oft begleitet von übergehenden dünnen, glimmlichtartigen Funken, die wohl als abgeschleuderte, verglimmende Metallteilchen aufgefaßt werden können. Diese Fünkchen können aber auch beim normalen Äonaeffekt beobachtet werden. Ihr Spektrum entzog sich bisher der Feststellung. Hochvakuumfunken, wie sie von Millikan mit Hilfe von Kondensatorenentladungen für Funkspektren erzeugt wurden, konnten im ganzen Verlauf der Untersuchungen nicht beobachtet werden.¹⁾ Auf deren Zusammenhang mit den Stromübergangsuntersuchungen bei kleinsten Elektrodenabständen wurde zuerst von H. Kaufmann²⁾ hingewiesen. Es ist möglich, daß, worauf schon früher hingewiesen wurde³⁾, im Szintillationslicht durch die Feldwirkung eine Linienverbreiterung hervorgerufen wird, so daß bei schwacher Auflösung ein kontinuierliches Spektrum vorgetäuscht wird. Doch ist die Intensitätszunahme nach kurzen Wellen zu, wie dies auch beim graublauen Brennflecklicht der Fall ist, ebenso, wie die Natur dieser beiden Erscheinungen noch ungeklärt. Die Millikansche Spektralanordnung im Hochvakuum¹⁾, die, soweit ersichtlich, nicht mit entgasten Elektroden arbeitet und nicht entgasbare Vorrichtungen im Vakuumraum besitzt, kann jedenfalls hinsichtlich Hochvakuum nicht mit der im Laufe dieser Untersuchung benutzten verglichen werden. Es ist anzunehmen, daß der Gasgehalt der Elektroden bei der Erzeugung diesbezüglicher Linienspektren im Hochvakuum eine Rolle spielt bzw. dazu notwendig ist. Die Anwendung noch größerer Energien wird die Frage für völlig entgaste Elektroden klären.

§ 14. Die Aussichten einer e/m -Bestimmung

Im Anlaufteil und im Äonagebiet — hier bei möglichst schwacher Strombelastung — der autoelektronischen Entladung

1) R. Millikan, Phys. Rev. 12. S. 167. 1918.

2) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. 4. S. 363. 1921. Anmerkung.

3) F. Rother, Zeitschr. f. Phys. 23. S. 423. 1922.

wurde der Einfluß magnetischer Felder auf die Entladungsercheinungen studiert. Es wurde beobachtet, daß unter der Einwirkung eines starken Magneten die Ströme unter sonst gleichen Umständen schwächer wurden. Messungen konnten aus vakuumtechnischen Gründen mit der benutzten Versuchsanordnung noch nicht ausgeführt werden. Es zeigte sich, daß es für bestvorbehandelte Elektroden geeigneter Form möglich ist, auf der Anode nur eine punktförmige Stelle des blaugrauen Brennflecklichtes zu erhalten. Es scheint möglich zu sein, die Größe der Ablenkung dieser Leuchterscheinung unter dem Einfluß eines Magneten zu messen. Damit wäre ein Analogon zur sichtbaren Ablenkung eines Kathodenstrahles auf fluoreszierender Bahn geschaffen. Bei Benutzung größerer Energien muß die Anode mit flüssiger Luft gekühlt werden, um definierte Abstände zu erhalten, wie es aus anderen Gründen schon von Lilienfeld geschehen ist.

§ 15. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Unter Benutzung eines hochempfindlichen Galvanometers als Strommeßinstrument, das sich für die gesamte Untersuchung als zweckmäßig erwies, wurden die den Elektrizitätsübergang bei kleinen Elektrodenabständen störenden Erscheinungen (Metallstaub, abgeschleuderte Metallpartikel) systematisch untersucht.
2. Durch Verlegung der Versuche in extremes Vakuum und durch weitgehende Homogenisierung der Elektrodenoberflächen durch wiederholtes Schmelzen im Hochvakuum und höchste Politur konnten von den Entladungsvorgängen über große Gebiete Charakteristiken aufgenommen werden, die weitgehend von den genannten Störungen frei waren.
3. Es konnte gezeigt werden, daß für die experimentelle Erfassung der Stromübergänge extremes Vakuum und weitgehende Entgasung der Elektroden Voraussetzung ist.
4. Unter diesen Umständen kamen für die benutzten Elektroden aus Tantal Felder bis zu $8,5 \cdot 10^6$ Volt/cm zur Anwendung. Diese Werte nähern sich stark den von der Theorie (Schottky, a. a. O.) geforderten Größenordnung von 10^7 Volt/cm, für den Elektronenaustritt aus kalten Metallen.
5. Wird die unter 3. genannte Forderung nicht eingehalten, so können die verschiedensten, der wirklichen Erscheinung nicht

gerecht werdenden Charakteristiken (Ohmsches Gesetz $V\%$ -Gesetz) beobachtet werden, im Zusammenhang mit den unter 1. genannten Störungen.

6. Die von Lilienfeld (a. a. O.) beschriebene und mit „Äonaeffekt“ bezeichnete autoelektronische Entladung wurde in den Bereich der Untersuchungen mit einbezogen. Es konnte gezeigt werden, daß diese Erscheinung eine lückenlose Fortsetzung der schon früher vom Verfasser und anderen Forschern (jedoch unter ungünstigeren experimentellen Bedingungen) beobachteten Stromübergänge bei kleinen Elektrodenabständen darstellt. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen bis zur Lichtbogenbildung im extremen Vakuum fortgeführt. Alle diese Erscheinungen konnten in einer zusammenhängenden Charakteristik vereinigt werden.

7. Auch für den Äonaeffekt, über den, außer von Cunradi, noch keine Messungen vorliegen, konnten durch Homogenisierung der Elektroden (Schmelzen im Hochvakuum, Politur) stabilere Versuchsbedingungen geschaffen werden. Für diesen Fall geht der Effekt in der von Lilienfeld beschriebenen und von K. Cunradi durchgemessenen Form für die Ströme in eine ganz andere Größenordnung über. Dieser Zustand ist von Lilienfeld und seinen Mitarbeitern gelegentlich erreicht worden. Da aber dann keine Ströme von einer für die Röntgen-technik brauchbaren Größenordnung mehr zu erhalten sind mit üblichen Mitteln, so wurde dieser Elektrodenzustand von Lilienfeld als „vergiftet“ bezeichnet.

8. Auch im „Äona“-Gebiet (Tafel X) wurde durch Versuche die Einwirkung von Gas auf die Elektroden und somit auf den Effekt selbst sinnfällig dargestellt. Nach restloser Be seitigung von Gas wird der von Lilienfeld beschriebene Effekt bedeutend stabiler und schließt sich dann auch in der Stromgrößenordnung völlig den Untersuchungen über Stromübergänge bei kleinen Elektrodenabständen an.

9. Von besonderer Wichtigkeit zeigte sich für Elektronen entladung bei kalten Metallen eine völlige Entgasung auch der Anode. Dies wurde sinnfällig durch Versuche (Fig. 13) gezeigt.

10. Es wird gezeigt, daß allgemein bei völliger Entgasung die Elektronenemission nicht verschwindet, sondern vielmehr nun in reinster Form, jedoch unter sonst gleichen Bedingungen

in ganz anderer (kleinerer) Stromgrößenordnung auftritt, auch bei glühenden Metallen (Fig. 13). Dies deckt sich mit den Versuchen von Cunradi, wonach bei glühender Kathodenspitze der Effekt im Sinne der normalen (von Lilienfeld beschriebenen) Äonaentladung nach der Richtung der vom Verfasser erreichten Entladungsform zu schwächer wird.

11. Für bestens homogenisierte Elektroden, die weitgehend entgast sind und sich im extremen Außenvakuum befinden, ist die kritische Feldstärke mit großer Annäherung konstant. Für kleinste Abstände ist das Feld jedoch verhältnismäßig geinger.

Für nicht entgaste Elektroden trifft dies nicht zu, abgesehen von der dadurch erschwert genauen Meßbarkeit der Erscheinungen, besonders bei kleinen Elektrodenabständen. Ein weiteres Beispiel hierfür ist auch der Äonaeffekt, solange hierbei nicht der „vergiftete“ Elektrodenzustand (also der in vorliegender Untersuchung als am reinsten erreichte) eintritt. Denn der normale, von Lilienfeld beschriebene Äonaeffekt kann für beträchtliche Stromwerte (mehrere Milliamp.) mit bedeutend schwächeren Feldern erzeugt werden (10^5 bis 10^6 Volt/cm) ebenso wie auch die von Millikan (a. a. O.) mitgeteilten Stromübergänge. Durch weitgehende Homogenisierung der Elektroden konnte auch die Einwirkung von Nebenspitzen an der Elektrodenoberfläche weitgehend beseitigt werden, so daß der Einfluß der Oberflächenkrümmung auf das ganze Erscheinungsgebiet deutlich ersichtlich wird.

Im Zusammenhang damit wurde auch die „Szintillation“ (vgl. auch Cunradi, a. a. O.) elektrisch und optisch untersucht. Das Szintillationslicht zeigt ein kontinuierliches Spektrum mit einer ähnlichen Intensitätszunahme nach kurzen Wellen hin, wie die sichtbare graublaue Brennfleckstrahlung, die bei Röntgenröhren für auftreffende Elektronen charakteristisch ist.

12. Für alle ausgeführten Messungen sperrt bei unsymmetrischen Elektroden die Anordnung den Strom in bezug auf die benutzten Meßmittel vollständig, wenn die schwächer gekrümmte Elektrode zur Kathode wird. Für sehr kleine Elektrodenabstände wurde schon früher sowohl vom Verfasser als auch von H. Rohmann bei nicht entgasten Elektroden in Luft von Atmosphärendruck oder in einem mäßigen Vakuum eine Art metallische Leitung festgestellt, die vom Verfasser als

eine Art Ohmsches Gesetz diskutiert wurde. Schon damals (1914) wies der Verfasser auf die Notwendigkeit einer Nachprüfung in einem möglichst hohen Vakuum hin. Es ist durch die vorliegende Untersuchung als sehr naheliegend anzunehmen, daß die damaligen Erscheinungen unter Berücksichtigung der eingangs beschriebenen Störungen einen Effekt darstellten, der aus der Überlagerung von Elektronen — Ionen — und Störungseffekten bestand, wie dies aus dem Verlauf der Charakteristik der Äonaübergangsscheinung bei schlecht entgasten Metallen (Tafel X und XI) gezeigt wird. Diese sehr kleinen Elektrodenabstände wurden im Rahmen der beschriebenen Homogenisierungsmethoden für Elektroden im extremen Vakuum bisher nicht in den Bereich der Untersuchung gezogen.

18. Bei Steigerung der an den Elektroden liegenden Potentialdifferenz wird beobachtet, daß vor Eintritt des sichtbaren Äonaeffektes sich bereits Kathoden- und Röntgenstrahlung in ihrer Auswirkung (Fluoreszenz an einzelnen Punkten) zeigen. Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß diese von der Kathode herrühren, wie dies bereits von W. Wien¹⁾ in einer Diskussionsbemerkung im Zusammenhang mit einer möglichen und inzwischen von K. Cunradi nachgewiesenen Erwärmung der Kathode in den Bereich der Anschauung gerückt wurde. Wir haben hier offenbar den Punkt vor uns, bei dem das Feld nach W. Wien¹⁾ in das Metall der Kathode eindringt. Dieser Vorgang kommt in den Charakteristiken experimentell zum Ausdruck (Tafel X und 5 und 6 in Tafel II) als plötzliche Richtungsänderung mit folgendem, noch steilerem Anstieg des Stromes. Je nach Entgasungsgrad ist diese Zone mehr oder minder ausgedehnt oder verwaschen. Die Erscheinung der Fluoreszenz vor Einsetzen des üblichen Äonaeffektes wurde unabhängig auch von Cunradi beobachtet, aber nicht diskutiert.

14. Für im Sinne dieser Arbeit höchst entgaste Elektroden — jedoch nur für solche — spielt freies Gas in der Röhre eine den Elektronenaustritt hindernde Rolle, so daß ein hoher Effekt vorgetäuscht wird, der kein reiner Elektroneneffekt ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den von O. Rietschel²⁾ beim Photoeffekt im extremen Vakuum dargestellten Erscheinungen. Dies kommt in den Kurven der Tafel XIII zum Aus-

1) J. E. Lilienfeld, Phys. Ztschr. **23**, S. 506. 1922. Diskussion.

2) O. Rietschel, Ann. d. Phys. **80**, S. 71. 1926.

druck, bei denen frei werdendes Gas den Stromübergang herabsetzt, solange noch ein genügend hohes Außenvakuum besteht.

15. Unter der Einwirkung eines Magneten werden die beobachteten Ströme unter sonst gleichen Versuchsbedingungen schwächer. Im Zusammenhang damit wird die Möglichkeit einer naheliegenden (bereits von H. Rohmann erwähnten) e/m -Bestimmung im Zusammenhang mit dem graublauen Brennflecklicht als Ablenkungskriterium diskutiert.

16. Die vorstehenden experimentellen Untersuchungen vereinigen das Gesamtgebiet der autoelektronischen Entladung, bei angelegten, in ihrer Höhe den von der Theorie geforderten, nahekommenen Feldern zu einer einheitlichen zusammenhängenden Charakteristik. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse lassen die über ein sehr großes Gebiet gemessenen Stromübergänge mit Sicherheit als einen nun in großer Reinheit verwirklichten Elektroneneffekt erscheinen. Sämtliche Kurven sind bei laufenden Pumpen gewonnen, unter Anwendung von flüssiger Luft.

17. Die „Szintillation“ und das graublaue Brennflecklicht deuten in diesem Zusammenhang auf sehr verwickelte Vorgänge hin, welche die weitere Forschung zu klären haben wird.

Für die Bewilligung von Mitteln und vielseitige Unterstützung für vorstehende Untersuchung bin ich nachstehenden Gesellschaften und Firmen zu großem Dank verpflichtet:

Den Freunden und Förderern der Universität Leipzig, der Albrechtstiftung daselbst, der Deutschen Notgemeinschaft und der Helmholtz-Gesellschaft.

Der Reiniger, Gebbert & Schall A.-G., Erlangen, den Vereinigten Glühlampenwerken Budapest, den Phönixwerken Rudolstadt und der Heraus-Vakuumschmelze Hanau.

Besonderen Dank möchte ich aber Hrn. Professor Dr. Otto Wiener aussprechen, dessen Entgegenkommen mir diese Arbeit ermöglicht hat.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1926.

(Eingegangen 13. Juni 1926.)

2. Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen;
von Friedrich Kottler

(Erwiderung auf die Bemerkungen von W. Ignatowsky)

Über das im Titel genannte Thema habe ich vor einiger Zeit mehrere Arbeiten¹⁾ veröffentlicht. Vor etwa einem Jahre hat Hr. Ignatowsky²⁾ sie zum Gegenstande einer ausführlichen Kritik gemacht. Durch anderweitige Beschäftigung bisher gehindert, kann ich erst heute darauf antworten.

1. Rekapitulation der Hauptresultate meiner ersten Arbeit: Die Bedeutung des Sprungwertproblems für die Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen

Ich hatte in A zweierlei Ergebnisse entwickelt: erstens eine Revision der Kirchhoff'schen allgemeinen Beugungstheorie, zweitens eine gemeinsame Einordnung derselben und der Sommerfeld-Voigtschen Beugungstheorie in dem speziellen Fall der Halbebene, für welchen letztere Theorie allein Geltung hat, in ein und dasselbe Schema. Diesen zweiten Punkt (vgl. A VI) scheint Hr. I. völlig übersehen zu haben, worüber später; seine Kritik bezieht sich nur auf den ersten Punkt.

Kirchhoff hatte seine Theorie in ein mathematisch wie physikalisch unhaltbares *Randwertproblem* eingekleidet; ich habe sie als die Lösung eines *Sprungwertproblems* dargestellt: die Amplitude des Lichts springt an der beleuchteten Oberfläche des Schirms beim Durchgang durch dieselbe von einem

1) F. Kottler, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. **70**, S. 405 1923 (zitiert als A). — Elektromagnetische Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen, Ann. d. Phys. **71**, S. 457. 1923 (zitiert als B). — Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen (Erwiderung auf die Bemerkungen von E. Maey u. A. Rubinowicz), Ann. d. Phys. **75**, S. 634. 1924 (zitiert als C).

2) W. v. Ignatowsky, Zur Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen und Erwiderung an F. Kottler, Ann. d. Phys. **77**, S. 589 bis 643. 1925.

lichtseitigen zu einem schattenseitigen Wert, die sich um die Amplitude des einfallenden Lichts unterscheiden. Der physikalische Sinn des Sprunges ergibt sich, wenn man den wirklichen oder *physikalischen* Raum durch Hinzunahme eines oder mehrerer nichtphysikalischer Räume nach Art der Riemannschen Räume erweitert. Der lichtseitige Wert der Amplitude setzt sich dann durch die beleuchtete Oberfläche des Schirms hindurch fort in *einen* solchen Raum, der schattenseitige Wert in *einen zweiten* solchen Raum, welche *beiden* Räume durchaus *nicht* zusammenfallen müssen, wie dies Hr. I. a priori anzunehmen scheint. Man sieht sofort, daß das einfallende Licht in den erstgenannten nichtphysikalischen Raum übertritt, wodurch es dem schattenseitigen Wert der Amplitude im wirklichen physikalischen Raum abhanden kommt. Der Schirm ist also ein *schwarzer*, der alles auffallende Licht verschluckt und nichts reflektiert. Die Kirchhoffsche Beugungstheorie hat danach einen ganz *exakten* Sinn für *schwarze*, aber auch *nur* für schwarze Schirme. Jede andere Anwendung derselben kann höchstens den Sinn einer *Annäherung* haben.

Diese Funktion des schwarzen Schirms (wenngleich nicht das ihm zugrundegelegte Sprungwertproblem) ist die gleiche wie bei Voigt, der 1896 im Anschluß an eine Arbeit Sommerfelds über blanke Schirme den schwarzen Schirm als eine „offene Tür“ in einen nichtphysikalischen Raum hinaus, eingeführt hat; das Licht tritt aus dem physikalischen Raum in diesen über und von hier eventuell in einen zweiten nichtphysikalischen Raum, von diesem wieder in einen dritten usf., schließlich in einen $n - 1$ -ten nichtphysikalischen Raum, von dem es wieder in den physikalischen (n -ten) Raum mit bedeutend verminderter Intensität zurückkehrt, da sich in jedem der $n - 1$ nichtphysikalischen Räume ein Teil des Lichts ins Unendliche verliert. Sommerfelds Lösung entspricht $n = 2$ (einem einzigen nichtphysikalischen Raum); daher wird schattenseitig an der Schirmfläche ein bedeutenderer Teil des lichtseitig an ihr in den nichtphysikalischen Raum übergetretenen Lichts zurückkehren, der Schirm wird von der Licht- zur Schattenseite daher mehr Licht durchlassen, als wenn mehr als *ein* nichtphysikalischer Raum ($n > 2$) zwischen Licht- und Schattenseite des Schirms dazwischengeschaltet werden. Absolut schwarz wird der Schirm erst für $n = \infty$.

Dies ist der Grund, warum Voigt die Sommerfeldsche zweiwertige ($n = 2$) Lösung zu einer n -wertigen erweiterte.¹⁾ Dies scheint Hrn. I. völlig entgangen zu sein, da er als Ergebnis seiner Betrachtungen nur die zweiwertige Sommerfeldsche Lösung, die also ungenügend schwarz ist, findet, und mehr als einen nichtphysikalischen Raum überhaupt nicht zu kennen scheint. Es sei hier noch betont, daß Voigt (1899) und Sommerfeld (1901) es als gleichgültig bezeichnen, was für Gesetze in den nichtphysikalischen Räumen gelten; wesentlich ist nur, daß der schwarze Schirm nichts in den physikalischen Raum hinausläßt, daß also der Poyntingsche Vektor des Energieflusses im Mittel an seiner Oberfläche durchaus nach innen (also in den nichtphysikalischen Raum) gerichtet ist. Hr. I. kommt dagegen, wie wir sehen werden, infolge einer unzulässigen Extrapolation zu dem Postulat, daß in seinem (einzigsten) nichtphysikalischen Raum dieselben Gesetze gelten müssen wie im physikalischen Raum.

Wenn nun die Kirchhoffsche Theorie sich der Voigtschen Konzeption des schwarzen Schirms einordnen läßt, wie ich gezeigt habe, so wird man sich fragen: wie ist das Verhältnis beider Theorien im Falle der Halbebene, für welche allein die Voigtsche Theorie ausgeführt ist? Untersucht man den Sprung der Amplitude des Lichts zwischen Licht- und Schattenseite der Halbebene z. B. im Fall $n = 2$ (Sommerfeld), so findet man keineswegs einen einfachen Sprung um das einfallende Licht wie bei Kirchhoff, sondern einen mit wachsender Entfernung von der Kante der Halbebene wachsenden Wert, so daß an der Kante der Wert Null, im Unendlichen der Halbebene erst der Wert des einfallenden Lichts erreicht wird. Überdies hängt dieser Sprung von dem Einfallswinkel ab. Das von mir der Kirchhoffschen Theorie zugrundegelegte, auf die Schirmfläche bezügliche Sprungwertproblem gestattet also keine Übertragung auf die Sommerfeld-Voigtsche Theorie.

Aber es gibt ein anderes Sprungwertproblem mit einfachen Sprungwerten, das beiden Theorien, der Kirchhoffschen sowohl wie der Sommerfeld-Voigtschen, gemeinsam zugrundegelegt werden kann. Dieses Problem bezieht sich auf die

1) Vgl. z. B. die bei Voigt angefertigte Dissertation von A. Wiegrefe (Leipzig, J. A. Barth, 1912) S. 12f.

Grenze des geometrischen Schattens. Nach der geometrischen Optik *springt* dort das Licht vom einfallenden Wert zu Null im Schatten. Nach der Wellenoptik muß diese Unstetigkeit behoben werden, indem zum einfallenden Licht das gebeugte Licht hinzugefügt wird. Die Beugungswelle ist also einfach dadurch bestimmt, daß sie einen den ersten Sprung *kompen-sierenden* Sprung um den Wert des einfallenden Lichts an der Schattengrenze erleidet. Dies und die Angabe der Periodizität (2π bei Kirchhoff, 4π bei Sommerfeld, $2n\pi$ bei Voigt) genügt, wie ich A VI gezeigt habe, zur eindeutigen Ableitung sowohl der Kirchhoffschen als der Sommerfeldschen als der Voigtschen Formeln für die schwarze Halbebene. Ich sollte meinen, daß diese einheitliche Basis aller bekannten Theorien der Beugung an einer schwarzen Halbebene die Bedeutung des Sprungwertproblems für die Beugung an schwarzen Schirmen genügend beleuchtet hätte. Hr. I. schreibt gleichwohl: „daß die Auffassung von Kottler der Beugung an schwarzen Schirmen als eines Sprungwertproblems nicht haltbar sein kann“ (a. a. O. 590), weil er gezeigt zu haben glaubt, daß die Sprungwerte des erstgenannten Sprungwertproblems (das sich auf die Schirmfläche bezieht und zur Kirchhoffschen Theorie führt) „unwahrscheinlich“ (627) seien. Da er sich aber für die Sommerfeldsche Theorie ($n = 2$) entscheidet, die doch auch auf ein Sprungwertproblem (das zweitgenannte auf die Schattengrenze bezügliche, für die Wellenoptik *fundamentale* Problem) zurückgeführt werden kann, bleibt nur der Schluß übrig, daß Hr. I. dies übersehen hat.

Völlig unerklärlich wird mir ein anderes Übersehen Hrn. I.s, nämlich sein schon erwähntes Außerachtlassen der n -wertigen Voigtschen Lösungen bei Gelegenheit seiner Besprechung (a. a. O. 634) meiner Tabelle (A 454), in welcher ich die Kirchhoffsche, Sommerfeldsche ($n = 2$) und Voigtsche ($n = \infty$) Formel für die schwarze Halbebene bei größeren Beugungswinkeln verglichen habe. Diese Formel zeigt in Übereinstimmung mit einigen Beobachtungen Gouys den steilen Abfall der Amplitude nach Kirchhoff ebenso wie nach Voigt (beim absolut schwarzen Schirm $n = \infty$), während dies nach Sommerfeld ($n = 2$) wegen der partiellen Durchlässigkeit von dessen Schirm viel weniger der Fall ist. Hr. I. ignoriert konsequent die Voigtsche Formel und erklärt bezüglich der Kirchhoff-

schen Formel „meine Tabelle nicht für maßgebend für die Beurteilung der ‚Schwärze‘, da dort nur die elektrischen Kräfte berücksichtigt worden sind.“ Ist bei Hrn. I. der magnetische Vektor ein Lichtvektor?! Im übrigen hätte ihn ein Blick auf meine Formeln B (26) bzw. (28a) leicht davon überzeugt, daß auch für den magnetischen Vektor, nach Kirchhoff die Proportionalität mit $\operatorname{tg} \vartheta/2$, nach Sommerfeld mit $-1/\cos \vartheta/2$ gilt, genau wie für den elektrischen Vektor. (Und zwar für die azimutale Komponente \mathfrak{H}_φ des Magnetfeldes; die radiale \mathfrak{H}_r verschwindet von höherer Ordnung.)

2. Die Frage nach der Anwesenheit von Lichtquellen in den nichtphysikalischen Räumen bei der Kirchhoffschen Lösung

Wir haben schon in Nr. 1 gesehen, daß der hauptsächliche Mangel der ganzen Betrachtungen Hrn. I.s im Außerachtlassen der Verwendung von mehr als *einem* nichtphysikalischen Raum besteht. Auf diese Weise übersieht er die Voigtsche Verbesserung ($n > 2$) der Sommerfeldschen ($n = 2$) Lösung, auf diese Weise gelangt er aber auch zu seiner mißverständlichen Kritik der Kirchhoffschen Lösung für die schwarze Halbebene (a. a. O. 626ff.) oder der Kottlerschen Lösung, wie er sie nennt. Er schließt nämlich auf die Existenz von Lichtquellen in dem nichtphysikalischen Raum bei derselben und führt unter anderem als Beleg meine Stelle A 426 an. Hierbei ist ihm wieder ein Übersehen des Unterschiedes zwischen Lösungen mit *einem* und Lösungen mit *unendlich vielen* nichtphysikalischen Räumen unterlaufen. An der genannten Stelle ist nämlich die Rede von einer Form der Kirchhoffschen Lösung mit $n = \infty$ nichtphysikalischen Räumen im Gegensatz zu meiner Form mit *einem* nichtphysikalischen Raum. Nur für die erstere ∞ -wertige Form gilt die Existenz von Lichtquellen in den nichtphysikalischen Räumen und daher *scheinbar* eine Verletzung des in Nr. 1 erwähnten Voigtschen Postulats, daß aus dem nichtphysikalischen Gebiet kein Licht in das physikalische Gebiet hinausdringen dürfe. Ich will hier ausführen, warum (vgl. A 427) dies nur *scheinbar* eine solche Verletzung ist. Wir denken uns wieder einen Winkel φ als Azimut rund um die Kante der schwarzen Halbebene eingeführt; $\varphi = 0$ bzw. $\varphi = 2\pi$ entspricht den beiden Seiten der Halbebene (Fig. 1), φ_L sei der Winkel des einfallenden Strahles mit der

Halbebene, also $\varphi_L + \pi$ der Winkel der Schattengrenze mit der Halbebene; endlich bedeute ϑ einen vom einfallenden Strahl ab gezählten Winkel, $\vartheta = \varphi_L - \varphi$. Für das Folgende nehmen wir, wie Hr. I., senkrechten Einfall ($\varphi_L = \pi/2$) an. Dann reicht der physikalische Raum von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2\pi$. Setzt man analytisch fort, so hat man einen nichtphysikalischen Raum von $\varphi = 0$ bis $\varphi = -2\pi$, der an die *beleuchtete* Seite der Halbebene anschließt und einen *andern* nichtphysikalischen Raum von $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 4\pi$, der an die *beschattete* Seite der Halbebene anschließt. Diese beiden Räume dürfen *nicht*, wie dies Hr. I. fortwährend tut, miteinander identifiziert werden. Tut man dies, so behauptet man damit ein identisches Verhalten der Lichtfunktion für irgendeinen Wert φ und einen Wert $\varphi \pm 4\pi$. Man behauptet damit eine *Periodizität* der Lichtfunktion von 4π .

Dies paßt a priori ausschließlich nur für die Sommerfeldsche Lösung ($n = 2$). Der Kirchhoff'schen Lösung kommt, wie man durch stetige Fortsetzung erkennt, eigentlich die Periode ∞ zu; nur mit Hilfe eines Kunstgriffs (Abbruch der stetigen Fortsetzung unter Inkaufnahme einer Unstetigkeit an den Enden des Intervalls) habe ich ihr die Periode 4π aufgedrückt und daher mein Auslangen mit einem einzigen nichtphysikalischen Raum gefunden, welcher aber sich aus *zwei getrennten Stücken* zusammensetzt, in unserem Falle senkrechter Inzidenz ($\varphi_L = \pi/2$) aus dem Quadranten $\varphi = 0$ bis $\varphi = -\pi/2$, der an die beleuchtete Seite der Halbebene anschließt und die drei beleuchteten Quadranten $\varphi = 0$ bis $\varphi = 3\pi/2$ des physikalischen Raums zu einem ganzen beleuchteten Raum von vier Quadranten (Fig. 2) ergänzt, sowie aus den 3 Quadranten $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 7\pi/2$, die an die beschattete Seite der Halbebene anschließen und den einen beschatteten Quadranten $\varphi = 3\pi/2$ bis $\varphi = 2\pi$ des physikalischen Raums zu einem ganzen beschatteten Raum von vier Quadranten ergänzen. Das Stück des 1. nichtphysikalischen Raums kommuniziert *nicht* mit dem 2. nichtphysikalischen Raum, da beide durch die Grenzen des Intervalls $\varphi = -\pi/2$ bzw. $\varphi = 7\pi/2$

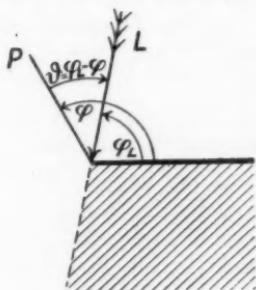
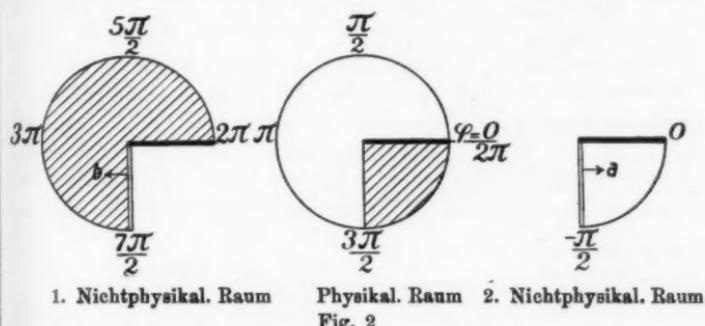


Fig. 1

für die Sommerfeldsche Lösung ($n = 2$). Der Kirchhoff'schen Lösung kommt, wie man durch stetige Fortsetzung erkennt, eigentlich die Periode ∞ zu; nur mit Hilfe eines Kunstgriffs (Abbruch der stetigen Fortsetzung unter Inkaufnahme einer Unstetigkeit an den Enden des Intervalls) habe ich ihr die Periode 4π aufgedrückt und daher mein Auslangen mit einem einzigen nichtphysikalischen Raum gefunden, welcher aber sich aus *zwei getrennten Stücken* zusammensetzt, in unserem Falle senkrechter Inzidenz ($\varphi_L = \pi/2$) aus dem Quadranten $\varphi = 0$ bis $\varphi = -\pi/2$, der an die beleuchtete Seite der Halbebene anschließt und die drei beleuchteten Quadranten $\varphi = 0$ bis $\varphi = 3\pi/2$ des physikalischen Raums zu einem ganzen beleuchteten Raum von vier Quadranten (Fig. 2) ergänzt, sowie aus den 3 Quadranten $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 7\pi/2$, die an die beschattete Seite der Halbebene anschließen und den einen beschatteten Quadranten $\varphi = 3\pi/2$ bis $\varphi = 2\pi$ des physikalischen Raums zu einem ganzen beschatteten Raum von vier Quadranten ergänzen. Das Stück des 1. nichtphysikalischen Raums kommuniziert *nicht* mit dem 2. nichtphysikalischen Raum, da beide durch die Grenzen des Intervalls $\varphi = -\pi/2$ bzw. $\varphi = 7\pi/2$

abgeschlossen werden; zwischen den Werten der Lichtfunktion besteht an diesen Grenzen die schon erwähnte Unstetigkeit (vgl. die Fouriersche Reihe in A 443 ff. für meine Form der Kirchhoff'schen Lösung). Dieses *Nichtkommunizieren* des 1. und 2. nichtphysikalischen Raums hat Hr. I. übersiehen, als er a. a. O. S. 627 letzte Zeile den Übertritt einer zirkulatorischen Komponente a (Fig. 2) der Energieströmung, die bei $\varphi = -\pi/2 + 0$ im 1. nichtphysikalischen Raum existiert, aus dem 2. nichtphysikalischen Raum behauptet, während meine Formel B 506 dort eine von der Grenze weggerichtete Energieströmung b ergibt. Es gibt also bei meiner Form der Kirchhoff'schen Lösung *keine* Lichtquelle außer der im physi-



1. Nichtphysikal. Raum Physikal. Raum 2. Nichtphysikal. Raum
Fig. 2

kalischen Raum vorhandenen und überhaupt im Mittel keine Zirkulation der Energie rund um die Kante; denn auch a und b (Fig. 2) sind nur die *azimutalen Komponenten* einer im wesentlichen *radial* von der Kante weggerichteten Energieströmung (vgl. B 506). Wohl aber gibt es eine solche Zirkulation bei der vorerwähnten Form der Kirchhoff'schen Lösung mit unendlich vielen nichtphysikalischen Räumen (A 427), die ich abgelehnt und mittels der erwähnten Kunstgriffs auf die Form Fig. 2 mit einer Periode 4π gebracht habe. Trotz dieser Zirkulation verletzt diese Form das Voigtsche Postulat nur scheinbar, wie ich jetzt zeigen will.

Wir denken uns (vgl. A, Figg. 2 und 3) als Abszisse den Winkel φ aufgetragen, als Ordinate die nach der Kirchhoff'schen Theorie sich ergebende Gesamtamplitude (einfallendes und gebeugtes Licht) und erhalten so die Fig. 3. Denken wir uns diese stetig fortgesetzt, so müssen wir *unendlich viele* nicht-

physikalische Räume $\varphi = 0$ bis $\varphi = -2\pi$ (Raum 1), $\varphi = -2\pi$ bis $\varphi = -4\pi$ (Raum 2) usf. bzw. $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 4\pi$ (Raum 0), $\varphi = 4\pi$ bis $\varphi = 6\pi$ (Raum 1') usf. zu Hilfe nehmen und erhalten Fig. 4. Beidemale ist senkrechte Inzidenz $\varphi_L = \pi/2$ angenommen.

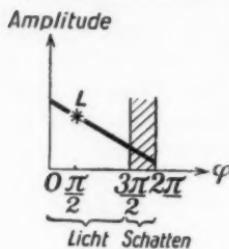


Fig. 3

Die Kirchhoff'sche Gesamtamplitude im physikalischen Raum ($\varphi_L = \frac{\pi}{2}$)

Man sieht sofort, daß in den nichtphysikalischen Räumen 1, 2, ..., 1'... je eine Lichtquelle L_1, L_2, \dots, L_1' ... von einfacher, zweifacher, dreifacher Amplitude wie L und an der entsprechenden Stelle hinzutreten. Je-

doch ist die Phase von L_1, \dots wegen des negativen Vorzeichens entgegengesetzt

der von L_1, L_2, \dots . Daher entsenden

L_1, L_2, \dots durch die beleuchtete Seite

der Halbebene, L_1' ... durch die beschattete Seite je gleiche, aber entgegen-

gesetzte Energieströme in den physika-

lischen Raum, die sich durch Inter-

ferenz zerstören. Darum tritt in toto keine Energie aus dem nichtphysikalischen Gebiet ins physikalische Gebiet. Das Postulat

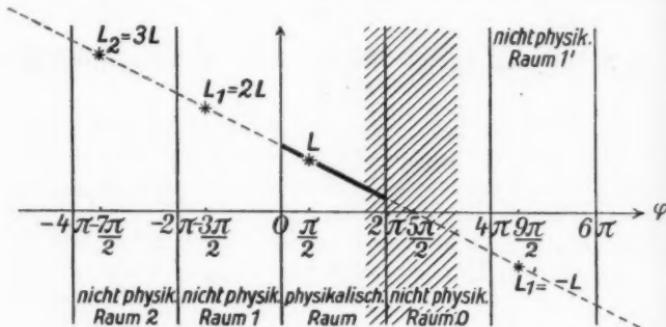


Fig. 4
Stetige Fortsetzung der Fig. 3. Die Kirchhoff'sche Lösung mit der Periode ∞ ($\varphi_L = \frac{\pi}{2}$)

Voigts ist also trotz der Anwesenheit von Lichtquellen im nichtphysikalischen Gebiet erfüllt. Infolgedessen ist der Schirm schwarz.

Ich habe a. a. O. diese Form der Lösung abgelehnt und mich mit dem der Fig. 5 entsprechenden Ausschnitt aus der

Fig. 4 begnügt. Man erhält dadurch das der Fig. 2 entsprechende Verhalten und sieht sofort, daß nur *eine* Lichtquelle L im physikalischen Raum und *keine* im nichtphysikalischen Gebiet (das aus zwei getrennten Stücken besteht), existiert. Dafür besteht eine Unstetigkeit zwischen den Grenzen $\varphi = -\frac{\pi}{2}$ und $\varphi = \frac{7\pi}{2}$. Der Grund meiner Abneigung der Form nach Fig. 4 (Periode ∞) war, daß sich an den Verhältnissen im physikalischen Gebiet, auf welche es doch allein ankommt, nichts ändert, ob man nach Fig. 4 oder nach Fig. 5 vorgeht.

Es ergibt sich mithin: Bei meiner Form der Kirchhoffschen Lösung (Periode 4π) gibt es *keine* Lichtquellen im nichtphysikalischen aus zwei getrennten Stücken bestehenden Gebiet und auch keine Zirkulation rund um die Kante, da die Strömungslinien der Energie in einiger Entfernung von der Kante nahezu *radial* von der Kante ausstrahlen, wenn man vom einfallenden Licht absieht. Das Gebiet in nächster Nähe der Kante, wo eine logarithmische Unendlichkeit besteht, muß außer Betracht bleiben (Hr. I. hat es bei seinen Integralen \bar{W} , S. 625, unnötigerweise mitberücksichtigt, während es doch nur auf die Richtung des Poyntingschen Vektors \mathbf{S} ankommt).

Es ergibt sich weiter: Bei der anderen Form der Kirchhoffschen Lösung (Periode ∞) gibt es wohl ∞ Lichtquellen im nichtphysikalischen aus ∞ Räumen bestehenden Gebiet, aber in toto *keine* Energieströmung in das physikalische Gebiet.

In beiden Fällen ist also die Halbebene nach der Kirchhoffschen Theorie vollkommen schwarz. Der Irrtum des Hrn. I. besteht in der Vermengung beider Fälle, im wesentlichen also auf der Verkennung des Unterschiedes zwischen *einem* und *mehreren* nichtphysikalischen Räumen.

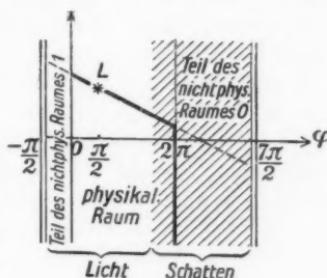


Fig. 5
Die Kirchhoffsche Lösung mit der Periode 4π ($\varphi_L = \frac{\pi}{2}$) (vgl. Fig. 2)

3. Wieweit müssen im nichtphysikalischen Gebiet die physikalischen Gesetze gelten?

Man wird vielleicht zu der in der Nr. 2 ausgeführten Vergleichung zwischen der ∞ -wertigen (Fig. 4) und der zweiwertigen (Fig. 5) Form der Kirchhoffschen Lösung die Frage stellen, ob unter allen Umständen der Unterschied beider nur im nichtphysikalischen Gebiet, nicht auch im physikalischen Gebiet sich bemerkbar machen kann. Dazu hat man alle möglichen Einfallsinkel φ_L auszuprobieren. Zunächst kann φ_L nicht größer als π sein; dies hieße bloß Vertauschung von beleuchteter und beschatteter Seite der Halbebene. Es handelt sich also bloß um das Intervall von 0 bis π . Hierbei müssen aber die Grenzen ausgeschlossen bleiben: Der Fall $\varphi_L = 0$ muß ausgeschlossen werden, die Lichtquelle fiele dann in die schwarze Halbebene. Sowohl die Kirchhoffsche als die Sommerfeldsche Formel würden mathematisch ihre Gültigkeit auch für $\varphi_L = 0$ beibehalten, da sie ja nur von $\varphi_L - \varphi$ abhängen, und würden Beugung liefern. Die Ausschließung erfolgt nur aus physikalischen Gründen. Ebensowohl muß der andere Grenzfall $\varphi_L = \pi$ ausgeschlossen werden, die Lichtquelle fiele dann genau in die Verlängerung der schwarzen Halbebene, diese wäre von beiden Seiten beleuchtet, es gäbe keinen Schatten, also auch keine Beugung (vgl. Nr. 1), während die Kirchhoffsche wie die Sommerfeldsche Formel mathematisch ihre Gültigkeit beibehalten und Beugung ergeben würden. Hr. I. findet S. 626, daß die Ausschließung dieses Grenzfalles $\varphi_L = \pi$ nicht ohne weiteres einzusehen sei und versucht dann mit Hilfe desselben die Kirchhoffsche Formel zu widerlegen, indem er seine *Symmetrieforderung* (vgl. Nr. 4) aufstellt. Aber nicht nur für die Kirchhoffsche, auch für die Sommerfeldsche Formel ist dieser Grenzfall aus physikalischen Gründen auszuschließen, da die unendlich dünne Kante der Halbebene keine Beugungswirkung auslösen kann und die Fläche der Halbebene vom Licht nicht getroffen wird. Selbstredend gilt der Wegfall der Beugung nur für einen schwarzen Schirm; bei einem blanken Schirm wird je nach der Polarisation Beugung, d. i. Störung des einfallenden Feldes auch in dem Fall entstehen können, in welchem die Strahlen längs der Verlängerung der blanken Halbebene ($\varphi_L = \pi$) einfallen. (Beugung entsteht dann, wenn der elektrische Vektor des einfallenden Lichts parallel zur Kante der blanken Halbebene

schwingt, Beugung entsteht nicht, wenn er normal zur Kante schwingt.) Beim *blanken* Schirm spielen eben *Randbedingungen* eine Rolle, beim *schwarzen* ist das elektrische Feld in der Fläche des Schirms das gleiche wie unendlich nahe derselben.

Das Gebiet der möglichen Einfallswinkel reicht also von $\varphi_L = +0$ bis $\varphi_L = \pi - 0$, mit Ausschluß der Grenzen 0 und π . Beim Einfallswinkel $\varphi_L = +0$ umfaßt der 1. nichtphysikalische Raum (Fig. 5) den Rest des beleuchteten Raums, d. i. $\varphi = 0$ bis $-\pi$, der 2. nichtphysikalische Raum den restlichen beschatteten Raum von $\varphi = 2\pi$ bis 3π . Die Sprungstellen bei $\varphi = -\pi$ bzw. $\varphi = 3\pi$ fallen sicher ins nichtphysikalische Gebiet. Beim Einfallswinkel $\varphi_L = \pi$ fällt der 1. nichtphysikalische Raum (Fig. 5) ganz weg, da der physikalische Raum zur Gänze beleuchtet ist. Der 2. nichtphysikalische Raum reicht von $\varphi = 2\pi$ bis $\varphi = 4\pi$ und ist zur Gänze beschattet. Die eine Sprungstelle $\varphi = 0$ würde ins physikalische Gebiet fallen, wenn der Grenzfall $\varphi_L = \pi$ nicht ausgeschlossen wäre. Die andere $\varphi = 4\pi$ fällt sicher ins nichtphysikalische Gebiet. Wie man sieht, ist es für $0 < \varphi_L < \pi$ gänzlich ausgeschlossen, daß eine der Stellen $\varphi = \varphi_L - \pi$ bzw. $\varphi = \varphi_L + \pi$, von denen ab erst der Unterschied zwischen der Lösung nach Fig. 5 und nach Fig. 4 bemerkbar wird, ins physikalische Gebiet fällt. Die vorhin gestellte Frage ist also zu verneinen und es ist daher die Entscheidung zwischen der Lösung nach Fig. 5 (Periode ∞) und nach Fig. 4 (Periode 4π , d. i. die von mir gewählte Form) für das physikalische Gebiet ohne Einfluß.

Man kann daher im nichtphysikalischen Gebiet nicht nur die erwähnten Sprungstellen, sondern irgendwelche Verletzungen der physikalischen Gesetze zulassen, soferne sie außerhalb oder an den Grenzen des Intervalls $\varphi_L - \varphi = \pi$ bis $\varphi_L - \varphi = -2\pi$ liegen. Denn nur was innerhalb dieses Intervalls liegt, kann im physikalischen Gebiet (bei passendem φ_L) in Erscheinung treten. Darüber hinaus brauchen daher die physikalischen Gesetze nicht gelten und der gegenteilige Schluß Hrn. I.s (S. 626) ist nach dem Gesagten eine unzulässige *Extrapolation*.

4. Die Symmetrieforderung Ignatowskys und die Unsymmetrie seiner Lösung

Nachdem wir bisher die negative Seite der I.schen Kritik, die sich gegen die Kirchhoff'sche Lösung für die schwarze

Halbebene richtet, behandelt haben, wenden wir uns zu der positiven Seite seiner Kritik, die zugunsten der Sommerfeldschen Lösung sprechen soll (§ 12). Ich habe in A 446 bewiesen: Das Kirchhoffsche Beugungsintegral ist *antisymmetrisch* (Sinusreihe), das Sommerfeldsche ist *symmetrisch* (Cosinusreihe) mit Bezug auf den einfallenden Strahl $\vartheta = \varphi_L - \varphi = 0$. Dies folgt einfach aus der Periodizität des Beugungsintegrals (letzteres nicht zu verwechseln mit der Gesamtlösung, die aus Beugungsintegral und einfallendem Licht besteht); diese Periode beträgt für Kirchhoff: 2π , für Sommerfeld: 4π . Aus der Fig. 4 ist auch leicht zu verstehen, warum auf der linken Seite des einfallenden Strahls bei Kirchhoff entgegengesetztes Zeichen, aber gleicher Betrag wie auf der rechten Seite herrscht (*Antisymmetrie*). Links sind die positiven $L_1, L_2 \dots$, rechts die negativen Lichtquellen $L'_1 \dots$ der nichtphysischen Räume.

Wie geht nun Hr. I. vor? Er postuliert *a priori* die Symmetrie zum einfallenden Strahl, „widerlegt“ damit (S. 627) die Kirchhoffsche Lösung und gelangt S. 629/630, indem er noch unbewußt die Periodizität 4π mit postuliert, selbstverständlich zu seiner Bedingung (1), aus der die Sommerfeldsche Lösung folgt, richtiger, die nur auf diese paßt. Er nennt sie die „charakteristische“ Bedingung der Schwärze. Da sie natürlich auch nicht auf die Voigtsche Lösung ($n > 2$) paßt, ist nach Hrn. I. auch die Voigtsche schwarze Halbebene nicht schwarz!

Interessant ist, wie er die Forderung der Symmetrie mit Bezug auf den einfallenden Strahl plausibel zu machen sucht. Er geht aus von dem physikalisch verbotenen (vgl. Nr. 3) Grenzfall $\varphi_L = \pi$, wo also die Lichtquelle in der Verlängerung der schwarzen Halbebene liegen würde. Hr. I. verlangt die Symmetrie der zur Kante parallelen elektrischen Kraft mit Bezug auf die Halbebene. Dies trifft bei der Sommerfeldschen, nicht aber bei der Kirchhoffschen Lösung zu (wenn sie auf diesen Fall angewendet werden dürften). Warum verlangt Hr. I. nicht die ebenso plausible oder ebenso nicht plausible Symmetrie der zur Kante normalen elektrischen Kraft? Denn die radiale Komponente E_r der Sommerfeldschen Lösung bzw. H_r für die analoge magnetische Kraft, wenn $E \parallel$ Kante schwingt, ist [B 502 (28)] durch eine Sinusreihe als Funktion von $\vartheta = \varphi_L - \varphi$ gegeben, daher *antisymmetrisch* zum einfallenden

Strahl $\vartheta = \varphi_L - \varphi = 0!$ (Diese Komponente berechnet sich nämlich aus dem Beugungsintegral durch Differentiation.) Wir stellen also fest, daß auch die von Hrn. I. gewählte Sommerfeldsche Lösung eine zur schwarzen Halbebene parallele Komponente (E_e) enthält, die auf der Ober- und auf der Unterseite derselben entgegengesetzte Werte liefert, daher dieselbe „Unsymmetrie“ (richtiger: Antisymmetrie) aufweist, wie die von Hrn. I. ebendeswegen verworfene Kirchhoffsche Lösung!

Außer diesem einen Fehlschluß liegt aber a. a. O. noch ein zweiter, wie schon angedeutet, vor. Hr. I. vergleicht den Fall, wo die Halbebene links vom einfallenden Strahl liegt, mit dem

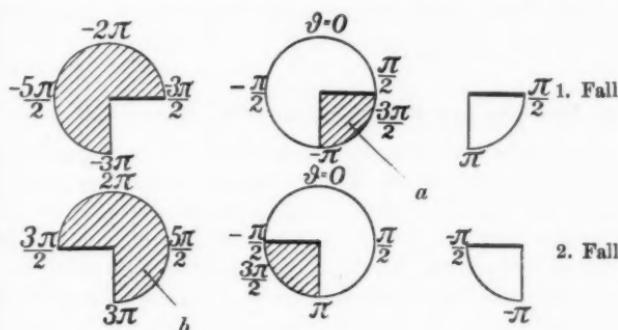


Fig. 6

Fall, wo sie rechts davon liegt. Der letztere Fall geht durch Spiegelung am einfallenden Strahl aus dem ersten, also durch den Ersatz von $\vartheta = \varphi_L - \varphi$ durch $-\vartheta$ hervor. Er behauptet nun, daß der physikalische Halbraum hinter der Ebene der Halbebene, der aus einem beleuchteten Quadranten $-\frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq -\pi$ und einem beschatteten Quadranten $-\pi \leq \vartheta \leq -\frac{3\pi}{2}$ besteht, sich in den analogen nichtphysikalischen Halbraum des zweiten Falles, also in $-\frac{\pi}{2} \leq \vartheta \leq -\pi$ (beleuchtet) bzw. $3\pi \leq \vartheta \leq \frac{5\pi}{2}$ (beschattet), verwandle. Die Fig. 6 illustriert, daß damit eine Periodizität der Beugungsfunktion implizite behauptet ist, nämlich als Funktion von $\vartheta = \varphi_L - \varphi$ muß sie im Quadranten *a* des ersten Falles den gleichen Wert

haben wie im Quadranten b des zweiten Falles. D. h. für $\vartheta = -\pi$ denselben Wert wie für $\vartheta = 3\pi = -\pi + 4\pi$ oder für $\vartheta = -\frac{3\pi}{2}$ denselben Wert wie für $\vartheta = \frac{5\pi}{2} = -\frac{3\pi}{2} + 4\pi$. Die Funktion muß also die Periode 4π haben. Dadurch ist aber die Lösung als die Sommerfeldsche Lösung $n = 2$ festgelegt!

Damit ist gezeigt, daß nicht nur die Symmetrieforderung, von der Hr. I. ausgeht, auch bei der Sommerfeldschen Lösung nicht erfüllt ist, sondern auch, daß seine charakteristische Bedingung der „Schwärze“ nur charakteristisch ist für ein zweiwertiges Beugungsintegral (Periode 4π , $n = 2$), also auch die Voigtschen Erweiterungen ($n > 2$) der Sommerfeldschen ($n = 2$) Lösung ausschließt.

5. Restliche Argumente Ignatowskys. Zusammenfassung

Über die sonstigen Argumente Hrn. I.s zuungunsten der Kirchhoffschen Lösung können wir uns kurz fassen. S. 637 schreibt er: „Die Beugungerscheinungen“ (bei der Kirchhoffschen Lösung) „addieren sich. Nun kann man sich aber nicht gut vorstellen, daß die Beugungswelle eines Schirms auf den anderen Schirm nicht wirken soll, d. h. die obige Addition, exakt genommen, ist nicht verständlich“. Sie ist im Gegenteil selbstverständlich und eine Folge des Greenschen Satzes, allgemein gesprochen des *Prinzips der ungestörten Superposition*, das für eine jede lineare Differentialgleichung, wie die Wellengleichung, statthat. Was Hr. I. dabei offenbar nicht verstehen kann, ist nicht, warum dieses Prinzip für die Kirchhoffsche Lösung gilt, sondern warum es für die von ihm bevorzugte Sommerfeldsche Lösung *nicht* gilt. Man kann nämlich die Lösung für einen Spalt nach Sommerfeld, die wir exakt nicht kennen, jedenfalls nicht aus den Lösungen für die zwei begrenzenden Halbbebenen des Spaltes zusammensetzen, während man dies nach Kirchhoff kann. Dieser Widerspruch ist nur scheinbar: die Sommerfeldsche Lösung bezieht sich nicht auf den gewöhnlichen Raum, sondern auf einen doppelten *Riemannschen Raum*. In diesem ist aber der Spalt nicht durch Superposition zweier Halbbebenen zu erhalten. Dagegen bezieht sich das Beugungsintegral nach Kirchhoff (Periode 2π) auf den *gewöhnlichen Raum*.

Ein anderes Argument ist folgendes (S. 636): „Die Kottlerschen Sprungwerte geben Veranlassung zu unendlich großen Amplituden beim Gitter.“ Hr. I. setzt das Gitter (S. 611) aus einer Summe von ∞ Streifen ohne Angabe der Rechnung zusammen. Ich kann daher nicht kontrollieren, ob die so gebildete Summe konvergiert. Hr. I. gibt ihr unter Verwendung eines von ihm im Jahre 1914 (Ann. d. Phys. 44) gegebenen (für alle unendlichen Gitter gültigen) Ansatzes die Form einer Fourierschen Reihe. Ist diese Reihe immer konvergent? Er findet S. 621, daß für den Fall, daß die Gitterkonstante ein ganzzahliges (n -faches) Vielfaches der Wellenlänge ist, der Koeffizient C_n des n -ten Cosinus ∞ wird. Dies deutet nicht gerade auf Zulässigkeit der Fourierschen Entwicklung in diesem Ausartungsfall. Aber es kann nicht meine Aufgabe sein, Vermutungen über diese von Hrn. I. nicht publizierten Rechnungen anzustellen; ebensowenig kann ich sie vorläufig als Argument gegen die Kirchhoffsche Lösung anerkennen.

Damit sind die Argumente Hrn. I.'s gegen die Kirchhoffsche Lösung erschöpft. Zusammenfassend können wir sagen:

1. Hr. I. übersieht, daß auch die Sommerfeldsche und Voigtsche Lösung für die schwarze Halbebene ebenso wie die Kirchhoffsche auf ein gemeinsames Sprungwertproblem, das sich auf die Schattengrenze bezieht und für die Wellenoptik fundamental ist, zurückgehen. Die Theorie der Beugung an schwarzen Schirmen ist daher allgemein auf Sprungwerte, nicht auf Randwertprobleme zu begründen.

2. Er übersieht ferner den Unterschied zwischen dem durch stetige Fortsetzung der Lichtfunktion über die beleuchtete Seite des Schirms erhaltenen nichtphysikalischen Raum und dem durch Fortsetzung über die beschattete Seite erhaltenen. Eine Identifizierung beider Räume ist nur bei einem zweiwertigen Beugungsintegral mit der Periode 4π statthaft.

3. Er übersieht, daß für den Lichtvektor die elektrische Kraft maßgebend ist, weshalb die von mir gebrachte Tabelle ausreicht. Er übersieht aber auch, daß die magnetische Kraft genau die gleiche Tabelle ergeben würde. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Halbebene der Sommerfeldschen zwei-

wertigen Lösung, für die sich Hr. I. entscheidet, ungenügend schwarz ist, da sie an ihrer Schattenseite zuviel Licht durchläßt, im Vergleich mit der Voigtschen unendlichwertigen und der Kirchhoffschen Lösung.

4. Er übersieht beständig den Unterschied zwischen einem und mehreren nichtphysikalischen Räumen, daher auch die Bedeutung der Voigtschen Lösung. Er übersieht aber außerdem den Unterschied zwischen der von mir bevorzugten Form der Kirchhoffschen Lösung mit einem einzigen nichtphysikalischen Raum, der aus zwei getrennten Stücken besteht, und der durch stetige Fortsetzung erhaltenen Form der Kirchhoffschen Lösung mit ∞ nichtphysikalischen Räumen. Nur bei der letzteren gibt es Lichtquellen im nichtphysikalischen Gebiet, die aber vermöge Interferenz in toto keine Energieströmung in den physikalischen Raum entsenden. Bei der von mir gewählten Form gibt es solche Lichtquellen nicht, da die beiden getrennten Stücke des nichtphysikalischen Raums nicht kommunizieren.

5. Er übersieht, daß parallel zur schwarzen Halbebene längs ihrer Verlängerung einfallendes Licht keinen Schatten, also auch keine Beugung liefern kann, weshalb dieser Grenzfall nicht nur für die Kirchhoffsche, sondern auch für die Sommerfeldsche Lösung auszuschließen ist. Demgemäß umfaßt der Bereich der möglichen Einfallswinkel bloß ein Intervall von 0 bis π mit Ausschluß der Grenzen 0 und π . Der Bereich, in welchem daher die physikalischen Gesetze gelten müssen, umfaßt daher bloß ein Intervall von 3π ; darüber hinaus ist eine Extrapolation unzulässig.

6. Er übersieht, daß das Kirchhoffsche Beugungsintegral mit Bezug auf den einfallenden Strahl nicht *unsymmetrisch* ist, sondern *antisymmetrisch* (Sinusreihe) im Gegensatz zu dem Sommerfeldschen, welches *symmetrisch* ist (Cosinusreihe). Seine Forderung der Symmetrie bezüglich des einfallenden Strahls ist nicht einmal durch die gesamte elektrische Kraft nach Sommerfeld erfüllt und willkürlich.

7. Er übersieht schließlich bei Aufstellung seiner „charakteristischen Bedingung der Schwärze“, daß er dabei implizite die Voraussetzung der Zweiwertigkeit des Beugungsintegrals macht. Deshalb wären gemäß dieser Bedingung alle Voigtschen Lösungen ($n > 2$) nicht schwarz.

6. Nochmals: Ignatowskys Versuch zur Ausdehnung des Huygensschen Prinzips auf die Maxwellischen Gleichungen

In einem Anhang zu seiner Arbeit erwidert Hr. I. auf meine Kritik (B 469 ff.) seines „allgemeinen Integrals der Maxwellischen Gleichungen“¹⁾, welches die Übertragung des Huygensschen Prinzips auf ein elektromagnetisches Feld vorstellen soll. Hr. I. schreibt in der Einleitung¹⁾ S. 875: „Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, einen stetigen Übergang von den Maxwellischen Gleichungen zu den Diffractions- bzw. Reflexionserscheinungen zu schaffen. Diesbezüglich ging ich von einem allgemeinen Integral aus, welches dem Huygensschen Prinzip entspricht, aber in strenger Weise aus den Maxwellischen Gleichungen abgeleitet wurde.“ Demgegenüber hatte ich gezeigt, daß das allgemeine Integral Hrn. I.s in Wirklichkeit gar kein Integral der Maxwellischen Gleichungen sei, ferner daß Hr. I. lichtseitig beliebig vorgeschriebene Randwerte, schattenseitig die Nullwerte von \mathfrak{E} und \mathfrak{H} nach dem Vorgang von Kirchhoff verwendet, dies obendrein für Schirme, die keineswegs schwarze sind. Wie erwidert nun Hr. I. darauf (S. 641 a. a. O.)? Er habe in seiner Arbeit *keine* schwarzen, sondern nur vollkommen reflektierende Körper betrachtet. Das ist es aber gerade, was unstatthaft ist. Sein Ansatz für die Randwerte beruht auf Kirchhoffs alter Näherung; wenn diese überhaupt einen Sinn hat, so doch nur für schwarze Schirme; für reflektierende fehlt ihr jede Begründung, wie ich A 425, C 644 besonders betont habe. Ich schreibe daher B 471 mit Recht: „Die Ansätze I.s gehen über die bloß für schwarze Schirme gültigen Kirchhoffschen Ansätze in unzulässiger Weise hinaus.“ Ferner erwidert Hr. I.: „Ich habe nicht auf der Schattenseite die Nullwerte für \mathfrak{E} und \mathfrak{H} angesetzt, sondern nur die entsprechenden schattenseitigen Integrale vernachlässigt.“ Er beruft sich dabei auf eine Spezialisierung der allgemeinen Formel (1) seines § 1, die er am Schlusse des § 3 (!) einführt. Von der gleichen Art ist seine Erwiderung auf meine Bemerkung, daß sein allgemeines Integral der Maxwellischen Gleichungen dieselben in Wirklichkeit nicht befriedige: „... es kämen die Linienintegrale $\mathfrak{e}^{(3)}$, $\mathfrak{h}^{(3)}$ “

1) W. v. Ignatowsky, Diffraktion und Reflexion abgeleitet aus den Maxwellischen Gleichungen, Ann. d. Phys. 23. S. 875f. § 1, Formel (1). 1907.

bei Kottler S. 471 in Betracht, um“ (durch Hinzufügung zu Hrn. I.s Integralen) „den Maxwellschen Gleichungen zu genügen ... In diesem Falle“ (zylindrische vollkommen reflektierende Körper) „spielen aber beide Integrale für uns keine Rolle.“

Ich glaube daher mit vollem Recht die in § 1 der zitierten Arbeit Hrn. I.s als allgemeines Integral der Maxwellschen Gleichungen und als strenge Übertragung des Huygensschen Prinzips auf dieselben *bezeichnete Formel* (1) als unrichtig und im allgemeinen Falle unzulässig bezeichnet zu haben.

(Eingegangen 12. Juli 1926)

3. *Über spontane
„strahlungslose“ Quantenvorgänge;
von Adolf Smekal.*

§ 1. Die *Annahme*, daß ein *abgeschlossenes* Atomsystem unter Umständen *spontane strahlungslose Quantenübergänge* ausführen kann, ist zum ersten Male vom Verfasser 1922 für die mit Korpuskularemission verbundenen *radioaktiven Zerfallsprozesse* formuliert worden.¹⁾ Schon damals wurde erkannt, daß Vorgänge dieser Art jedenfalls mit Notwendigkeit zu einer Aufspaltung des Atomsystems in Teilsysteme führen müssen und daher als Grenzfälle der strahlunglosen „*Stöße 2. Art*“ von Klein und Rosseland gelten können.²⁾ Später hat Rosseland diesen Gedanken in größerer Allgemeinheit aufgenommen und auf die Elektronenhülle auch nicht radioaktiver Atomsysteme angewendet.³⁾ Obwohl es ihm dadurch ermöglicht wurde, das wichtige Vorkommen ähnlicher Korpuskularemissionen im Röntgengebiete aufzuzeigen, wie es bei den radioaktiven Körpern etwa im β -Linienspektrum vorliegt, blieb eine nennenswerte Förderung der *prinzipiellen* Seite des Problems versagt. In der Tat hat die Quantentheorie abgeschlossener Atomsysteme bis heute keine Möglichkeit geboten, das Bestehen strahlungloser Spontanprozesse anders als rein äußerlich in ihre Systematik einzurordnen. Die offenkundige Hauptschwierigkeit, wieso derartige Atomvorgänge überhaupt eine *endliche Wahrscheinlichkeit* besitzen und daher beobachtbar sein können, ist nach wie vor ungeklärt. Wenn man von dem unbeweisbaren, aber höchst einleuchtenden und bisher stets bewährten *Axiom* ausgeht, das die Realisierung eines Quantenvorganges nicht ohne die des zu ihm *inversen* Prozesses zuläßt,

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922.

2) a. a. O., S. 280, Anm. 1.

3) S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 14. S. 173. 1928, § 1.

sollten nämlich den strahlunglosen Spontanprozessen strahlunglose „Stöße 1. Art“ entsprechen, welche die Besonderheit haben müßten, eine dauerhafte *Vereinigung* der Stoßteilnehmer herbeizuführen. Bei jedem Zweierstoß müßten — wie aus den Theorien der Molekülbildung wohlbekannt — Energie und Impuls der Stoßteilnehmer ganz bestimmte, sozusagen aufeinander abgestimmte diskrete Werte besitzen, damit das Vereinigungsprodukt unter Wahrung des Energie- und Impulsatzes¹⁾ einen stationären Zustand mit vorgegebener Energiestufe erhält. Derartig eingeschränkte Stoßbedingungen aber besitzen nach allseitig anerkannter Schlußweise eine *verschwindend kleine Wahrscheinlichkeit* — womit dies auch für die inversen Prozesse unausweichlich wird.²⁾

§ 2. Unter diesen, allerdings bisher in der Literatur kaum je klar ausgesprochenen Umständen ist es wenig verwunderlich, daß hier vielfach eine andere, scheinbar einleuchtendere Deutung der strahlunglosen Korpuskularemissionen verbreitet ist. Da die Aufspaltung eines abgeschlossenen Atomsystems in Teilsysteme gewöhnlich durch äußere lichtelektrische Prozesse erzielt werden kann, liegt es nahe, Vorgänge dieser Art, bei welchen eine äußere lichtelektrische Beeinflussung entweder nicht in Betracht kommt oder quantitativ zur Erklärung nicht ausreicht, auf hypothetische „innere“ lichtelektrische Prozesse zurückzuführen. Nimmt man etwa an, daß das Atomsystem

1) Da sich die Geltung der Erhaltungssätze für jeden Elementarprozeß gerade im Gebiete der röntgenoptischen und der radioaktiven Vorgänge, selbst bei der sogenannten „Atomzertrümmerung“ (Brackett) immer wieder von neuem auf das Beste bestätigen ließ, kommt der fragwürdige Ausweg eines Verzichtes auf diese Grundlagen nicht in Betracht, obwohl auch er im Zusammenhang mit den Fragen der Molekülbildung bereits vorgeschlagen worden ist.

2) Sonderbarerweise wird Rosseland gelegentlich ein Nachweis für eine *endliche Wahrscheinlichkeit* der in Rede stehenden Stoßvorgänge zugeschrieben, obwohl ein solcher weder von ihm versucht, noch überhaupt möglich ist. Siehe das von Geiger und Scheel herausgegebene Handbuch der Physik, Bd. XXII, Berlin 1926, S. 143. Tatsächlich ist Rosseland der Frage nach der Wahrscheinlichkeit der strahlunglosen Spontanvorgänge, wohl in voller Erkenntnis ihrer Schwierigkeiten, ausgewichen, indem er sich damit begnügte, auf die Erfahrungstatsachen zu verweisen, welche die Annahme ihrer Endlichkeit zu rechtfertigen schienen.

einen strahlungsbedingten Quantenübergang ausführt, die ausgesandte Strahlung von dem Atomsystem selbst aber sogleich wieder absorbiert wird und *dies* die beobachtete Aufspaltung bewirkt, so ist das Endergebnis dasselbe wie bei einem strahlunglosen Quantenübergang. Die Annahme gesonderter Vorgänge der letzteren Art wäre also überflüssig.

Wenn man näher zusieht, so zeigt sich aber, daß auch diese Auffassung ihre großen Schwierigkeiten besitzt. Zunächst ist an ihr mißlich, daß sie die Existenz eines Strahlungsvorganges postulieren muß, welcher vollständig innerhalb des Atomsystems verläuft und daher *prinzipiell unbeobachtbar* ist. Auch *vor* der Heisenbergschen Quantenmechanik ist daher gelegentlich schon betont worden¹⁾, daß man hier mit Strahlungsvorgängen operieren müßte, bei welchen alle Kennzeichen *wirklicher*, d. h. beobachtbarer Strahlungsvorgänge abwesend wären — was offenbar wenig sinnvoll ist. Zumindest aber wird man von dieser Auffassung verlangen müssen, daß die von ihr angenommene Strahlung nicht ausschließlich lichtelektrisch wirkt, sondern auch neben den lichtelektrisch abgelösten Korpuskulärstrahlen selbständig nachweisbar ist. Während dies nun sowohl für die strahlunglosen Röntgenvorgänge wie auch — im allgemeinen — für die radioaktiven „sekundären“ β -Linienspektren zutrifft, liegt bei der „primären“ β -Emission nicht mehr als eine unsichere Möglichkeit für eine solche Strahlung vor²⁾, bei den α -Strahlen aber fehlt dafür jeder Anhaltspunkt. Will

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 25. S. 265. 1924, § 2.

2) Wie bereits Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922 hervorgehoben worden ist, wäre es bei den β -Strahlern denkbar, daß zwischen dem Normalzustand des zerfallenden Atoms und dem seines Folgeproduktes ein direkter Quantenübergang möglich ist, bei welchem das fragliche Kernelektron zum äußersten Hülleelektron wird. Da es sich hier um einen Übergang zwischen zwei diskreten scharfen Quantenzuständen handeln würde (was S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 14. S. 173. 1923, § 3 bei seiner vom Verfasser, Ztschr. f. Phys. 25. S. 265. 1924, § 3, zurückgewiesenen Kritik übersehen hatte), müßte es dabei zur Aussendung einer γ -Linie kommen, welche durch „innere“ Absorption wiederum „sekundäre“ β -Linien erzeugen könnte. Man sieht also, daß auch die *primäre* β -Emission von einer γ -Linienstrahlung begleitet sein könnte, aber es ist wohl klar, daß diese β -Emission niemals als Ergebnis einer „inneren“ lichtelektrischen Wirkung jener γ -Linienstrahlung aufgefaßt werden könnte. — Wenn es sich bewahrheiten sollte, daß es

man die Hypothese einer „inneren“ Strahlungsabsorption dennoch beibehalten, so muß man für die radioaktiven Primärvorgänge eine gesonderte Deutung zulassen, wie das aus verwandten Gründen bereits Rosseland vorgeschlagen hat. Auch dann aber müßte wenigstens noch nachgewiesen werden können, daß bei der „inneren“ Absorption die gewöhnlichen Absorptionsgesetze maßgebend sind. Ist dies nicht der Fall — wie im Nachfolgenden eingehendst belegt werden wird — so müßte offenbar eine individuelle Kopplung des in dem Atomsystem stattfindenden *fiktiven* Emissions- und Absorptionsvorganges angenommen werden, welche mit dem Aufgeben der ganzen Vorstellung von der „inneren“ Strahlungsabsorption so gut wie gleichbedeutend ist.

§ 3. Um über den letzterwähnten Fragepunkt Aufschluß zu erhalten, müssen die experimentellen Erfahrungen über das Zahlenverhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlungsbedingte und zugeordnete strahlungslose Elementarvorgänge einer näheren Prüfung unterzogen werden. Wenn E den Energiebetrag bedeutet, den ein angeregtes abgeschlossenes Atomsystem bei einem Übergang zwischen zwei „scharfen“ Quantenzuständen spontan abzugeben vermag, so gilt für den strahlungsbedingten Elementarprozeß nach der Bohrschen Frequenzbedingung

$$(1) \quad E = h\nu.$$

Bezeichnet A die Ablösungsenergie irgendeines Systembestandteiles und ist E zumindest größer als der kleinste unter den zur Auswahl stehenden A , so kann dieser Systembestandteil bei „innerer“ Absorption der Frequenz ν abgetrennt und als Korpuskular„strahl“ von der Energie

$$(2) \quad E_s = E - A$$

ausgestoßen werden. Setzt man für A der Reihe nach die Ablösungsarbeiten K , L_1 , L_{II} , L_{III} , M_1 ... der Hüllelektronen

β -Strahler ohne ein primäres kontinuierliches β -Spektrum gibt, würde der geschilderte Quantenübergang anscheinend die einzige Möglichkeit zu einer Deutung des stattgefundenen radioaktiven Zerfalles darbieten. Nach L. F. Curtiss, Phys. Rev. 27. S. 257. 1926 könnte dies beim RaD zutreffen; in Unkenntnis der obigen älteren Betrachtungen wird eine verwandte Deutungsmöglichkeit hier selbständig erörtert.

eines Atoms, so umfassen die Beziehungen (1) und (2) den von Rosseland namhaft gemachten Zusammenhang zwischen Röntgenlinien und („tertiären“, „quaternären“, ...) Röntgen-Elektronenstrahlen¹⁾ in der gleichen Weise wie jenen zwischen einem γ -Linienpektrum und seinen zugehörigen „sekundären“ β -Strahlen, der durch die bekannten grundlegenden Untersuchungen von Ellis und Meitner sichergestellt worden ist. Im erstgenannten Falle bedeutet ν in (1) die Frequenz einer Röntgenlinie, im zweiten eine γ -Frequenz. Dadurch, daß der Anfangszustand der Atomsysteme für den Vorgang (1) der gleiche ist wie für den Vorgang (2) ist klar, daß sie auch die Anregungsvorgänge gemeinsam haben, welche jenen Anfangszustand herstellen. Zur Bestimmung der relativen Häufigkeit der beiden Arten von Elementarprozessen kann man daher entweder diese selbst zählen oder aber die Anregungsprozesse in Verbindung mit der Ausbeute an Elementarvorgängen (1) oder (2). Das Verhältnis der strahlungslosen Elementarprozesse zur Gesamtzahl aller Vorgänge (1) und (2) liefert dann den hypothetischen „inneren“ Absorptionskoeffizienten a^* der Eigenstrahlung von der Frequenz ν .

A. Im Gebiete der Röntgenstrahlung sind beide erwähnten Methoden zur Bestimmung von a^* anwendbar, da man den Anregungsvorgang beherrscht. Für K -Strahlung, d. h. im wesentlichen für K_α , haben zuerst Kossel und Bothe $1 - a^*$ aus älteren Ionisationsmessungen von Sadler und Barkla ermittelt.²⁾ In einer soeben erschienenen Untersuchung von Balderston wird die gleiche Größe auf Grund eigener, vermutlich genauerer Messungen neu bestimmt.³⁾ Auger hingegen hat sich, gleichfalls erst kürzlich, einer von Ionisations-

1) Siehe die Experimentaluntersuchungen von M. de Broglie, Journ. d. Phys. (6) 2. S. 265. 1921; C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A. 104. S. 1. 1923; P. Auger, Journ. d. Phys. (6) 6. S. 205. 1925; C. R. 182. S. 773, 1215. 1926, ferner den Nachweis „tertiärer“ Strahlen in radioaktiven β -Strahlspektren bei C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. A. 101. S. 3. 1922; C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 165. 1924; D. H. Black, Proc. Roy. Soc. A. 109. S. 166. 1925; Proc. Cambr. Phil. Soc. 22. S. 838. 1925.

2) W. Kossel, Ztschr. f. Phys. 19. S. 133. 1923; W. Bothe, Phys. Ztschr. 26. S. 410. 473. 1925.

3) M. Balderston, Phys. Rev. 27. S. 696. 1926.

messungen völlig unabhängigen Methode bedient; er photographiert die Bahnspuren von sekundären und „tertiären“ Röntgenelektronen im Wilsonapparat und zählt ab, wie oft eine Sekundärspur von einer „Tertiär“spur am gleichen Atom begleitet ist.¹⁾

Sämtliche von den genannten Autoren ermittelten a^* -Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Element . . .	A	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Kr	Mo	Ag	Xe
Ordnungszahl Z	18	24	26	27	28	29	30	35	36	42	47	54
<i>a*</i> in % nach:												
Kossel . . .	—	77	68	61	—	58	49	—	—	—	—	—
Bothe . . .	—	75—80	—	—	—	45	—	50	—	—	7	—
Balderston . . .	—	—	67	—	61	56,5	50	—	—	17	25	—
Balderston corr.	—	—	68	—	63	56,5	54	—	—	27	30	—
Auger . . .	93	—	—	—	—	—	—	—	49	—	—	30

Die Verträglichkeit der aus den Ionisationsmessungen gefolgerten Daten mit den durch direkte Zählung von Auger ermittelten darf in Anbetracht der bei den ersten vorliegenden Meß- und Rechengenauigkeiten wohl als eine überraschend günstige bezeichnet werden. Man darf daher annehmen, daß die Zahlen mehr als eine bloße Größenordnung liefern — wie Kossel vorsichtigerweise seine Ergebnisse ursprünglich bewertet hat. Es ist darum vorläufig auch davon abgesehen worden, eine kürzlich von Bothe als erforderlich bezeichnete Korrektur der Sadlerschen und damit der Kosselschen Ergebnisse vorzunehmen, eine Korrektur, auf welcher der auffallend niedrige Cu-Wert von Bothe beruht.²⁾ Ebenso wie dieser muß wohl auch der von Bothe nach Barkla und Dallas³⁾ angegebene Ag-Wert als unverbindlich angesehen werden, dessen Deutung durch die genannten Forscher uns überdies als fragwürdig erscheint. Bei den ursprünglichen Angaben von Balderston fallen die Werte für Mo und Ag ebenfalls aus der Reihe der anderen heraus, doch ist die Veranlassung dafür aus Balderstons Diagrammen unmittelbar abzulesen. Balderston bestimmt auf Grund seiner Messungen das Verhältnis Φ der Energie der von seinen Strahlern emittierten K-Strahlung zu jener der von ihnen absorbierten Röntgenstrahlung für verschiedene Wellenlängen λ ; um auf Lichtquanten um-

1) P. Auger, C. R. 182, S. 773, 1215. 1926.

2) W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 37, S. 547. 1926; S. 557, Anm. 1. —

Vgl. seither auch W. Bothe, Absorption und Zerstreuung von Röntgenstrahlen, in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XXIII, Kap. 3, Ziff. 43. Die dort in Tab. 19, S. 374 nach den korrigierten Sadlerschen Daten berechneten a^* -Werte sind durchwegs kleiner als die der obigen Zusammenstellung; die ebenfalls angeführten, von Bothe aus Messungen von Bragg und Porter ermittelten Werte hingegen, zeigen damit eine befriedigende Übereinstimmung. (Zusatz bei der Korrektur.)

3) C. G. Barkla und A. E. M. Dallas, Phil. Mag. 47, S. 1. 1924.

zurechnen wird dann Φ gegen λ aufgetragen und die Meßpunkte werden durch gerade Linien ausgeglichen. Der Φ -Wert für λ_{K_a} des betreffenden Strahlermaterials liefert dann unmittelbar $1 - a^*$ als Ordinate des betreffenden Geradenpunktes. Die Geradendarstellung erweist sich ohne weiteres als möglich, doch gehen die Geraden bei günstigstem Ausgleich der Meßpunkte nur bei Zn, Cu, Ni und Fe angenähert durch den Ursprung des λ , Φ -Diagramms wie es natürlich sein sollte, nicht aber für Ag und Mo. Um dies in wenigstens provisorischer Weise zu berichtigen, ist versucht worden, die ausgleichenden Geraden so zu legen, daß sie unter allen Umständen durch den Ursprung gehen. Wie sich zeigt, ist das bei allen Elementen bis auf Mo ohne Zwang ausführbar; die so erhaltenen Zahlen sind in die vierte Zeile der Tabelle aufgenommen und fügen sich den von Auger gefundenen, am besten gesicherten a^* -Werten noch vollkommener an als die unkorrigierten, von Balderston gebenen Daten. Für die weiteren Schlüsse sollen daher die beiden letzten Zeilen der Tabelle zugrundegelegt werden, wobei allerdings der Mo-Wert ausgeschaltet und auch der Ag-Wert noch als ziemlich unsicher angesehen werden muß.

Nach der vorstehenden Diskussion des experimentellen Materials kann der Gang von a^* mit der Ordnungszahl Z durch die in der folgenden Tabelle angegebene, monoton absinkende Zahlenfolge wiedergegeben werden. Versucht man hierfür eine formelmäßige Darstellung aufzufinden, so zeigt sich, daß a^* für $18 \leq Z \leq 54$ praktisch verkehrt proportional der Ordnungszahl abnimmt. Die mit

$$(3) \quad a^* = \frac{16,2}{Z - 1}$$

berechneten Größen a^* sind des Vergleiches halber ebenfalls in die Tabelle eingetragen, woraus man die Güte der wohl innerhalb der Meßfehlergrenze zutreffenden Wiedergabe der Beobachtungen entnehmen kann:

	A	Fe	Ni	Cu	Zn	Kr	Ag	Xe
Z	18	26	28	29	30	36	47	54
$a^*_{\text{beob.}}$	0,93	0,68	0,63	0,565	0,54	0,49	0,30	0,30
$a^*_{\text{ber.}}$	0,95	0,65	0,60	0,58	0,56	0,46	0,35	0,30
$a^*_{\text{beob.}} - a^*_{\text{ber.}}$	-0,02	+0,03	+0,03	-0,015	-0,02	+0,03	-0,05	-0,00

Da ν_{K_a} nach Moseley bekanntlich mit $(Z - 1)^2$ proportional ist, gilt an Stelle von (3) auch $a^* \cdot \sqrt{\nu_{K_a}} = \text{const.}$ Wegen $a^* \leq 1$ ist (3) aber sicherlich nur für $Z \geq 16$ brauchbar; wie

a^* jenseits dieser Schranke verläuft, kann wegen des Fehlens jeglicher Messungen in diesem Gebiete nicht einmal vermutungsweise angegeben werden.

Wenn die Hypothese einer „inneren“ Absorption der Röntgenstrahlung im emittierenden Atom zutreffend wäre, müßte zumindest die Abhängigkeit des gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten a der in Betracht kommenden Strahlung von der Ordnungszahl mit jener von a^* übereinstimmen. Für Strahlung, welche weicher ist als die K -Absorptionskante, ist nun bekanntlich¹⁾ a proportional mit Z^k/ν^3 , wobei der Exponent k zwischen 3 und 4 gelegen ist. Setzt man für ν die Frequenz von K_a ein, welche wie eben erwähnt, mit $(Z - 1)^2$ proportional ist, so wird

$$(4) \quad a = C \cdot \frac{Z^k}{(Z - 1)^6},$$

was einen viel steileren Abfall ergibt als (3). Es ist demnach schon rein qualitativ unmöglich, in a^* eine Größe wiederzuerkennen, welche mit dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlen zusammenhängt.²⁾ Überdies ist a numerisch um viele Zehnerpotenzen kleiner als a^* .

B. Im Gebiete der γ -Strahlen beherrscht man den Anregungsvorgang der strahlenden und der strahlungslosen Elementarprozesse insofern, als über den genetischen Zusammenhang der radioaktiven Elemente und ihre Lebensdauern Klarheit vorhanden ist. Aus Schätzungen der Intensität von β -Linien ist a^* für RaB von Ellis und Skinner zu durchschnittlich 0,1 ermittelt worden³⁾, ein Wert, den Gurney kürzlich auf Grund sehr sorgfältiger Messungen zu 0,14 verbessert hat.⁴⁾ Diese Ergebnisse, welche nicht mehr als eine mittlere Größenordnung für a^* darstellen, befinden sich in

1) Vgl. etwa K. A. Wingårdh, Diss. Lund 1928.

2) Wie nachträglich bemerkt wurde, haben einen ähnlichen Vergleich wie oben, bereits M. de Broglie und J. Thibaud, C. R. 180. S. 179. 1925, angestrebt, sind aber auf Grund scheinbar unzureichender experimenteller Unterlagen zu einem qualitativ andersartigen Ergebnisse als (3) gelangt.

3) C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 185. 1924.

4) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A. 109. S. 540. 1925.

guter Übereinstimmung mit jenen Werten, welche im Bereich der radioaktiven Elemente ($Z > 81$) für strahlunglose Röntgen-elektronenstrahlen erwartet werden müßten; die empirische Beziehung (3) liefert hier rund 0,2, also in der Tat die gleiche Größenordnung.¹⁾ Geht man aber zu den *einzelnen* γ - und β -Linien über, so zeigt sich, daß a^* bei γ -Linien durchaus individuelle Beträge annehmen kann, welche alle möglichen Werte zwischen 0 und 1 umfassen und keine systematische Wellenlängen- bzw. Frequenzabhängigkeit aufweisen. Unter der auch von anderen Seiten vertretenen Voraussetzung, daß die gesamte γ -Emission des Ra D aus der einzigen γ -Linie $\lambda = 264$ XE. besteht, folgert Gray, daß hier für diese Wellenlänge $a^* = 0,67$ ist²⁾, somit mehr als das Dreifache der bisher genannten Zahlen. Ein noch auffallenderes Ergebnis aber verzeichnet Thibaud bei Ra C.³⁾ Das Ra C- β -Linienspektrum besteht aus 58 Linien, von welchen aber der größte Teil sehr schwach ist.⁴⁾ Für die intensivsten zusammengehörigen β -Linien liefern (2) und (3) rechnungsmäßig eine Gammalinie von der Wellenlänge $\lambda = 20,2$ XE., für die nächststärksten $\gamma = 8,66$ XE. Die Frage, ob und mit welcher Intensität diese γ -Linien auch wirklich vorhanden sind, kann nur so geprüft werden, daß man mittels der γ -Strahlung die Korpuskularspektren beliebiger, allenfalls isotoper Sekundärstrahler erzeugt und im Magnetfeld auf ihre Intensitätsverhältnisse prüft. Thibaud fand nun, daß $\lambda = 20,2$ XE. an Pb, Pt, U zahlreiche Sekundärelektronen auslöst, $\lambda = 8,66$ XE. hingegen auch nach stundenlanger Exposition *unwirksam* bleibt, obwohl die aus viel schwächeren β -Linien berechneten γ -Linien mit $\lambda = 9,90$ XE. und $\lambda = 6,94$ XE. Sekundärelektronen hervorbringen. Wie man sieht, ist die rechnungsmäßig erschlossene γ -Linie $\lambda = 8,66$ XE. (praktisch)

1) Aus den photographischen Intensitätsverhältnissen zwischen den homogenen β -Strahlgruppen radioaktiver Elemente, schließt L. Meitner, Ztschr. f. Phys. 34. S. 816. 1925, daß bei $Z = 83$ bis 88 für K_a a^* von der Größenordnung 0,1 ist, was obige Folgerung auch unabhängig von (3) belegt. (Anm. b. d. Korrektur.)

2) J. A. Gray, Nature 115. S. 13. S. 86. 1925.

3) J. Thibaud, Journ. de Phys. 6. S. 384. 1925; vgl. auch Thèse, Paris 1925. S. 61ff.

4) C. D. Ellis, Proc. Cambr. Phil. Soc. 21. S. 369. 1922.

überhaupt nicht vorhanden¹⁾), oder anders ausgedrückt, für sie ist bei Ra C $a^* = 1$! Dieser Fall scheint daher besonders dazu geeignet zu sein, die Hypothese von einer „inneren“ Absorption zu widerlegen, denn da hier überhaupt keine γ -Strahlung der fraglichen Wellenlänge gefunden wird, kann man ihr auch keine „inneren“ Absorptionsvorgänge zuschreiben.²⁾

Nach Ahmad und Stoner ist die gewöhnliche Absorption der γ -Strahlung von Ra B + C denselben Gesetzen unterworfen wie die Röntgenstrahlung, und dies gilt offenbar für jede beliebige γ -Strahlung. Für die oben genannte γ -Linie des Ra D beispielsweise beträgt der normale Absorptionskoeffizient $a \sim 3 \cdot 10^{-21}$ gegenüber $a^* = 0,67$.³⁾ Die strahlungslosen Korpuskulärvorgänge können hier also ebenso wie im Röntgengebiete auch aus rein numerischen Gründen nicht auf „innere“ Absorptionen zurückgeführt werden. Während dort wenigstens

1) Damit erledigt sich anscheinend auch die zwischen J. A. Gray, Nature 115. S. 13. 1925 und D. Skobeltzyn, Nature 116. S. 207. 1925 diskutierte Streitfrage, nach den Beziehungen zwischen der „effektiven“ γ -Wellenlänge von Ra C und dem β -Linienspektrum. Da $\lambda = 8,66$ XE. nicht vorhanden ist, scheint im wesentlichen $\lambda = 20,2$ XE. die „effektive“ Wellenlänge des Ra C allein zu bestimmen, wie es auch den bekannten Ergebnissen von Ahmad und Stoner entspricht.

2) Etwas ganz ähnliches scheint bei der noch sehr ungeklärten „D-Gruppe“ im Ra B- β -Spektrum vorzuliegen, welche C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A. 105. S. 165. 1924, vermessen haben. Während die β -Linien das Vorhandensein mindestens zweier γ -Frequenzen γ_1 und γ_2 anzusehen scheinen, erweist sich γ_1 für einen Pb-Sekundärstrahler völlig unwirksam, neben γ_2 scheint aber die Mitwirkung mindestens einer weiteren γ -Frequenz γ_3 für das Pb-Korpuskulärspktrum unabweislich zu sein. Wenn diese Vermutungen zuträfen, wäre $a^*(\gamma_1) = 1$, $a^*(\gamma_3) = 0$, was neuerlich gegen die Strahlungshypothese sprechen würde. Daß weder γ_1 noch γ_3 unter den von E. Rutherford und E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. 27. S. 854. 1914; 28. S. 268. 1914, direkt bestimmten γ -Linien vorkommt, braucht nicht als eine Widerlegung dieser orientierenden Schlüsse aufgefaßt zu werden, da auch γ_2 unter ihnen nicht auftritt, obgleich das Pb-Korpuskulärspktrum sein Vorhandensein außer Zweifel zu setzen scheint.

3) Eine andere Illustration für den hier durch die Größen a und a^* gefaßten Gegensatz zwischen gewöhnlicher und „innerer“ Absorption wird am β -Spktrum des MsTh 2 von M. de Broglie und J. Thibaud, C. R. 180. S. 179. 1925, angegeben.

eine Gesetzmäßigkeit für den Verlauf von α^* angegeben werden konnte, scheint dies bei den radioaktiven Korpuskularemissionen — zumindest für den gegenwärtigen Stand des Wissens — unmöglich. Man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man ersteres mit den bekannten einfachen Gesetzen der Röntgenquantenübergänge, letzteres aber mit den sicherlich viel verwickelteren Eigenschaften der Quantenprozesse in den Atomkernen in Verbindung bringt. Da die sekundären β -Strahlen genau so wie die „tertiären“ Röntgenelektronen aus den Elektronenhüllen stammen, scheint das kaum anders verständlich als durch die Vorstellung, daß Kerne und Elektronenhüllen einheitliche Quantengebilde sind¹⁾, von deren Übergangsprozessen die angeführten individuellen Werte der α^* -Koeffizienten Zeugnis ablegen.

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß man mit der Hypothese einer „inneren“ Strahlungsabsorption nicht einmal auf dem beschränkten Gebiete der „tertiären“ Röntgenelektronen und der „sekundären“ β -Linienpektren durchkommt. Im Gegensatz zur Annahme selbständiger strahlungloser Quantenprozesse (§ 1) liefert sie zwar endliche Übergangswahrscheinlichkeiten für Korpuskularemissionen, aber jedenfalls nur solche von viel zu kleiner Größenordnung.

§ 4. Nachdem beide verstehend besprochenen Mechanismen zur Deutung der „strahlungslosen“ Korpuskularemissionen als prinzipiell unzulänglich bezeichnet werden müssen, weil sie zu geringe Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben, ist es klar, daß dieser Punkt es sein muß, von dem eine Neubehandlung des Problems auszugehen hat. Wenn man wie in § 1 den inversen Grenzfall eines „Stoßes 1. Art“ betrachtet und fordert, daß er mit hinreichend großer endlicher Wahrscheinlichkeit zu einer dauerhaften Vereinigung der Stoßteilnehmer führt, so kann das wegen der Erhaltungssätze ohne eine fundamentale Neuerung nur bei der Zulassung von Strahlungsprozessen möglich sein, welche in ihrer Gesamtheit ein kontinuierliches Spektrum hervorbringen. Dieser Ausweg erscheint auf den ersten Blick geradezu trivial; er ist es aber keineswegs in dem Maße als man glauben möchte, wenn man bedenkt, daß der Gegenprozeß wegen seines

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922; 25. S. 265. 1924.

spontanen Charakters jedenfalls nur mit einer *Abgabe* von Strahlungsenergie verbunden sein kann, so daß der eben besprochene Bindungsvorgang bei genauer Entsprechung unter Strahlungsabsorption vor sich gehen muß. Ein derartiger Bindungsprozeß würde also nur unter dem *Zwang eines Strahlungsfeldes* möglich sein¹⁾ — in vollem *Gegensatz* zu dem gewohnten *spontanen* strahlungsbedingten Anlagerungsvorgängen etwa eines Elektrons an ein positiv geladenes Atomion. Während die gewöhnlichen *Anlagerungsspektra* der Atomphysik kontinuierliche *Emissionsspektra* sind, wird hier erwartet, daß die spontane Korpuskularemission prinzipiell von kontinuierlichen Emissionspektronen begleitet wird, was zur Folge hat, daß die spontane Korpuskularemission selbst prinzipiell kein „Linienspektrum“ bildet, sondern auch ein „kontinuierliches“ Spektrum darstellen muß.

Daß der vorstehend beschriebene Mechanismus der spontanen Korpuskularemission nicht von allem Anfang an in Betracht gezogen worden ist, hat seinen Grund zum Teil in mangelhafter Unterscheidung der möglichen Arten von Anlagerungsvorgängen, vor allem aber in der numerischen Schärfe mit welcher sich die Energiebilanzen bei α -Strahlen, „sekundären“ β -Linien und „tertiären“ Röntgenelektronen als „strahlunglos“ zu erweisen schienen. Überdies hat man seinerzeit geglaubt, dies auch auf die primären β -Strahlen ausdehnen zu dürfen²⁾, womit eine völlige Gleichartigkeit der Energieverhältnisse bei allen spontanen Korpuskularemissionen gewährleistet zu sein schien. Die Existenz echter, spontan ausgestrahlter kontinuierlicher β - und γ -Strahlspektra ist zwar schon seit langem, insbesondere von Rutherford und seiner Schule aus experimentellen Gründen angenommen und verfochten worden, doch ist ein weitgehend einwandfreier experimenteller Nachweis für derartige β -Spektren erst kürzlich von Gurney erbracht worden.³⁾ Übrigens zeigen die „sekundären“

1) Daß hierzu auch schon relativ langwellige Strahlung hinreichend sein könnte, ist für die Frage nach der Bildungsmöglichkeit der Atomkerne im Innern verschieden temperierter Sterne von besonderem Interesse.

2) L. Meitner, Ztschr. f. Phys. 9. S. 131. 145. 1922.

3) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A. 109. S. 540. 1925 (Zählung der β -Teilchen von Ra B und Ra C). Vgl. auch eine analoge Unter-

β -Linien sowie jene der Korpuskularspektren („tertiäre“ Röntgen-elektronen) regelmäßig eine Verbreiterung gegen die lang-sameren Strahlen zu, welche einen allmählichen Intensitäts-abfall besitzt und daher als ein verhältnismäßig rasch ab-klingendes kontinuierliches Spektrum aufgefaßt werden kann, dessen Entstehung nicht ausschließlich auf sekundäre Ursachen zurückgeführt werden muß. Mit dem Hinweis auf die Gering-fügigkeit jener Verbreiterung der β - und Korpuskularspektral-linen ist zugleich gesagt, daß der in diesen Fällen emittierte Betrag an Strahlungsenergie im allgemeinen sehr klein sein wird, so daß diese Prozesse wenigstens praktisch als „strahlungslos“ gelten können. Ähnliches darf, wie sogleich belegt werden wird, von der α -Strahlenemission angenommen werden.

Wie man sieht, hat es sich nunmehr ganz von selbst herausgestellt, daß sämtliche bekannten spontanen Korpuskular-emissionsvorgänge unter dem gleichen Gesichtspunkt zusammen-gefaßt werden können. Es scheint daher überflüssig, Röntgen-elektronen und β -Linien auf Grund der Absorptionshypothese zu deuten und demzufolge für die primären α - und β -Strahlen einen gesonderten Emissionsmechanismus anzunehmen. Eine Annahme der letzteren Art wurde von Rosseland eingeführt, indem er postulierte, daß ein zu jeder spontanen Ausstrahlung unfähiges Gebilde unter Umständen eine endliche Übergangs-wahrscheinlichkeit für strahlungslose Korpuskularemissionen besitzen könne. Er setzt demgemäß voraus, daß die primären α - und β -Teilchen den Atomkern mit definierter Geschwindig-keit verlassen. Ist das sich entfernende Teilchen einmal dem stark inhomogenen Kraftfelde des Kernes ausgesetzt, dann folgt aber aus der klassischen Elektrodynamik das Einsetzen einer für α -Teilchen fast unmerklichen, für β -Teilchen aber sehr be-trächtlichen Ausstrahlung, deren quantentheoretisches Äqui-valent nach dem Korrespondenzprinzip in dem Auftreten eines kontinuierlichen γ -Spektrums gesucht werden muß. Die so von Rosseland gegebene Deutung kontinuierlicher γ - (und

suchung des Ra E- β Spektrums von K. Emeléus, Proc. Cambr. Phil. Soc. 22. S. 400. 1924. Daß aber nicht sämtliche kontinuierlichen β -Spektren primären Ursprungs sein können, hat L. Meitner, Ztschr. f. Phys. 34. S. 807. 1925 überzeugend nachgewiesen.

β -) - Spektra¹⁾ unterscheidet sich von der obigen Auffassung offenbar nur hinsichtlich der Beschränkung auf die radioaktiven Primärorgänge, sowie der entbehrlichen Zwischenschaltung prinzipiell unbeobachtbarer strahlungsloser Kernquantenübergänge von rätselhafter Häufigkeit. Wenn man die letzteren fortläßt, gilt die von Rosseland gegebene Abschätzung des klassisch ausgestrahlten Energiebetrages qualitativ jedenfalls auch für die nun zugrundegelegten Elementarprozesse der spontanen, mit „kontinuierlicher“ Ausstrahlung verbundenen Korpuskularemission. In gleicher Weise erscheint die Beschränkung auf radioaktive Primärorgänge unverbindlich. Für das klassisch-korrespondenzmäßige Bestehen einer kontinuierlichen Ausstrahlung ist allein wesentlich, daß das ausgestoßene Teilchen ebenso wie das Atomsystem nach der Ausstoßung geladen ist und eine „unperiodische“ Relativbewegung vorliegt. Offenbar ist beides auch im Falle der β -Linien und der Röntgenelektronen erfüllt und hier nur mit geringfügiger Ausstrahlung verknüpft, wie es der Erfahrung entspricht. Man sieht nun auch, wieso es kommt, daß Moleküle, deren Anregungsenergie die Dissoziationsarbeit übersteigt, eines *spontanen Zerfalles in die Atome* nicht fähig sind. Erst wenn die Anregungsenergie die Trennungsarbeit in den *Ionen* übertrifft, wäre ein spontaner Zerfall denkbar; einstweilen aber scheinen keine experimentellen Erfahrungen vorzuliegen, welche eine Prüfung dieser Folgerung zulassen könnten.

§ 5. Die im Vorstehenden gegebene neue Auffassung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie die anscheinend „strahlungslosen“ spontanen Quantenübergänge abgeschlossener Atom-systeme als *prinzipiell strahlungsbedingte Prozesse* erkennt, ihnen jedoch die Besonderheit zuspricht, gegenüber den gesamten vorkommenden Energieumsätzen im allgemeinen als „strahlungs-arm“ angesehen werden zu dürfen. Die Notwendigkeit einer derartigen Auffassung drängt sich auch ganz allgemein auf, wenn man nach der korrespondenzmäßigen oder quantenmechanischen Bedeutung hypothetischer *echter* strahlungsloser Spontanprozesse fragt. Da alle Spontanprozesse *klassisch-elektrodynamischer* abgeschlossener Gebilde notwendig von *Energieausstrahlung* begleitet sind, läßt das Korrespondenzprinzip

1) S. Rosseland, a. a. O., § 2.

echte strahlungslose Quantenvorgänge überhaupt nicht zu, außer wenn man besondere *Zusatzpostulate* einführt. Im Rahmen der älteren halbklassischen Quantentheorie war dies noch einigermaßen ausführbar und tatsächlich hat man vorübergehend geglaubt, in einigen Fällen nicht ohne solche Zusatzbedingungen auskommen zu können.¹⁾ Innerhalb der Schrödingerschen Wellenmechanik oder der mit ihr gleichbedeutenden Heisenbergschen Quantenmechanik sind jedoch derartige Zusatzbedingungen ausgeschlossen. Demnach müßte man entweder das Bestehen prinzipiell strahlungloser Spontanprozesse als eine unlösbare Schwierigkeit für die Quantenmechanik ansehen, oder aber die prinzipielle Strahlungslosigkeit solcher Vorgänge zugunsten der oben gefolgerten „Strahlungsarmut“ anzweifeln.

Wenn man die in Rede stehenden spontanen korpuskularen Emissionsprozesse als „strahlungsarme“ Elementarvorgänge auffaßt, so müssen die in § 3 näher diskutierten empirischen Übergangswahrscheinlichkeiten wenigstens prinzipiell genau so nach den von Schrödinger und Heisenberg entwickelten Methoden ermittelbar sein, wie jene für beliebige andere Strahlungsprozesse. Von den Übergangswahrscheinlichkeiten der jetzt als „strahlungsarm“ geltenden Elementarvorgänge kann man behaupten, daß sie — im Sinne der halbklassischen Quantentheorie ausgedrückt — sowohl von den diskret verteilten „Anfangszuständen“, als von den in kontinuierlicher Menge vorhandenen „Endzuständen“ der strahlenden Gebilde abhängen müssen.²⁾ Der Einfluß der ersten

1) Man denke etwa an die von Kramers gegebene Behandlung der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Röntgenspektrum („Abschneiden“ des unendlich ausgedehnten klassischen Bremspektrums bei der kurzweligen Quantengrenzfrequenz) oder an die von Hund vorgeschlagene Deutung des Ramsauereffektes, welche auf einem ähnlichen Gedanken beruht.

2) Bekanntlich ist von der Schrödinger-Heisenbergschen Theorie die längst vermutete prinzipielle Gleichwertigkeit der abgeschlossenen *und* der unabgeschlossenen Quantenzustände eines Atomsystems endgültig festgestellt worden. Die vorgeschlagene Neuerung der „strahlungsarmen“ Elementarvorgänge vermag darauf insofern einen besonderen Nachdruck zu legen, als sie mit Rücksicht auf die Gegenprozesse dem Atomsystem auch in seinen unabgeschlossenen Quantenzuständen für endliche Spektralbereiche ein einheitliches, endliches Absorptionsvermögen zuschreiben muß. (Anmerkung bei der Korrektur.)

ist es offenbar vor allem, welcher sich in der empirischen Beziehung (3) für die Häufigkeit der „tertiären“ Röntgenelektronen ausspricht. Sucht man aus den α^* -Koeffizienten „sekundärer“ β -Strahllinien ebenfalls auf diesen Einfluß der Anfangszustände zurückzuschließen, so folgen aus dem durchaus individuellen Verhalten dieser Größen *individuell verschiedener Anfangszustände*, welche offenbar nur den Atomkernen zugeschrieben werden können. Damit ist der am Ende von § 3 aus dem Verhalten der α^* gezogene Schluß auf ein prinzipiell untrennbares quantenhaftes Zusammenwirken von Kern und Elektronenhülle auf strengerer Grundlage wiederholt.

Zusammenfassung

Im Vorstehenden wird zunächst gezeigt, daß prinzipiell strahlungslose korpuskulare Emissionsprozesse im Sinne der üblichen Schlußweisen *keine endliche Wahrscheinlichkeit* besitzen können.

Die nur beschränkter Anwendung fähige Hypothese einer „inneren“ Strahlungsabsorption führt zu endlichen Übergangswahrscheinlichkeiten; diese sind aber nicht nur numerisch um Größenordnungen *zu gering*, sondern weisen auch einen ganz *anderen qualitativen Gang* auf als die Absorptionskoeffizienten.

Die Ablehnung beider Auffassungen legt eine dritte nahe, welche sämtliche bekannten Arten von spontanen korpuskularen Emissionsprozessen als „strahlungssarme“ Quantenvorgänge einheitlich zu beschreiben ermöglicht. Sie kommt auf die Feststellung hinaus, daß *abgeschlossene* Atomsysteme unter geeigneten Bedingungen auch der *spontanen Ausstrahlung kontinuierlicher Spektren* fähig sind. Die mit einer derartigen Ausstrahlung verknüpften korpuskularen Emissionsvorgänge können demnach mit den strahlunglosen Stößen 2. Art nach Klein und Rosseland *nicht* in Verbindung gebracht werden.

Wien, Universität, II. Physikal. Institut, 12. Juli 1926.

(Eingegangen 17. Juli 1926.)

**4. Die spezifische Wärme von Wolfram, Bor,
Borstickstoff und Berylliumoxyd;
von A. Magnus und H. Danz**

Die im folgenden beschriebenen Versuche und die dazu nötigen Eichversuche wurden mit dem großen Kupferkalorimeter ausgeführt, das in früheren Veröffentlichungen¹⁾ bereits ausführlich beschrieben worden ist. Das Kalorimeter wurde jedoch vor der Aufnahme der eigentlichen Messungen einem Umbau unterzogen, der den Zweck hatte, den bei der alten Form störenden Einfluß wechselnder Zimmertemperatur weitgehend auszuschalten.

A. Umbau des Apparates

Aus den Versuchen von Magnus und Hodler²⁾ geht hervor, daß sich jeder Wechsel der Zimmertemperatur sofort in einem geänderten Temperaturlauf der als thermisches Gegengewicht dienenden großen Wassermenge äußert, in der sich die äußeren Lötstellen der Thermosäule (50 Thermoelemente Kupfer-Konstantan) befinden. Um diesen Temperatureinfluß auszuschalten, schien es zweckmäßig, die äußeren Lötstellen erstens durch doppelwandige Vakuumisoliergefäße zu schützen und zweitens die Wärmekapazität innerhalb der Schutzgefäße so groß zu machen, daß die trotz des Wärmeschutzes eindringenden Wärmemengen nur einen sehr geringen Einfluß auf die Temperatur der Lötstellen äußern können.

Deshalb wurden bei dem Umbau die äußeren Lötstellen auf vier rings um das Kalorimeter angeordnete Messingblöcke verteilt, in diese isoliert versenkt, und die Blöcke — je 5 kg schwere Messinggrundstangen mit einer Länge von 33 cm und einem Durchmesser von 5 cm — mit doppelwandigen Isolier-

1) A. Magnus. Ann. d. Phys. 48. S. 193. 1915; 70. S. 803. 1923.

2) A. Hodler, Ann. d. Phys. 80. S. 808. 1926.

gefäß umgeben. Der Temperaturgang des Kalorimeters wird also jetzt nur noch durch den geringen Wärmeeinfluß von oben her in die Isoliergefäße bedingt. Wird die Wasser-temperatur möglichst konstant gehalten, so ist ihr Einfluß auf die nahezu gleich temperierten 5 Metallblöcke so gering, daß der Gang verschwindend klein und sicher konstant wird.

Im übrigen ist an der Apparatur keine grundsätzliche Veränderung eingetreten. In der Zeichnung Fig. 1 sind bei (*M*)

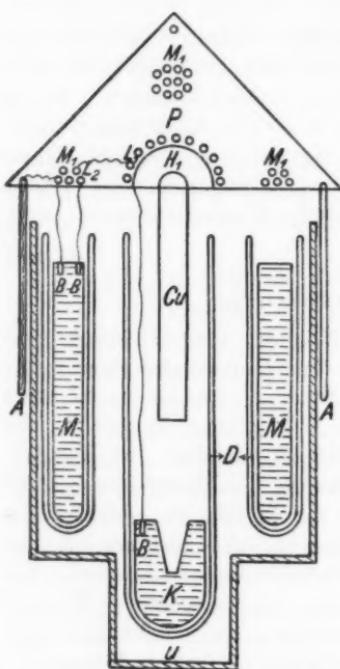


Fig. 1. Aufriss und Grundriß

umgebenden Isoliergefäße (*D*) sind in einer am Boden mit Blei ausgegossenen Blechumhüllung (*U*) in das Wasser des Holzkastens eingebracht. Die Temperatur der Messingblöcke wird durch besondere Kupfer-Konstantanthermoelemente, deren kalte Lötstellen (*A*) sich durch Glas isoliert im Wasser befinden, bestimmt.

die Messingblöcke und bei (*K*) der Kalorimeterblock in ihren Größenverhältnissen ersichtlich. Über den Blöcken befindet sich die Messingplatte (*P*) statt einer früher verwandten Holzplatte. Unter (*M*₁) sind die Messingblöcke befestigt und bei (*H*₁) ist ein Deckel, der ein Loch zum Durchführen des den Einwurf vermittelnden Kupferrohres (*Cu*) hat. Die 50 Thermoelemente gehen vom Kupferblock nach oben durch (*L*₁) über die Messingplatte gleichmäßig verteilt nach den vier Messingblöcken, in die sie nach erneuter Durchsetzung der Platte bei (*L*₂) an der Stelle (*B*) befestigt sind. Auf sorgfältige Isolation der ganzen Thermosäule wurde geachtet. Die die Messingblöcke und den Kupferblock

Es soll gleich vorweg genommen werden, daß sich der so vollzogene Umbau bestens bewährt hat. Der jetzt gemessene Gang stellt nur noch die Veränderung der Temperatur des Kalorimeters dar, der von der Wassertemperatur nahezu unabhängig ist. Aus Tab. 1 geht hervor, daß sich die 4 Messingblöcke während der Dauer des Versuches nicht wesentlich in ihrer Temperatur verändern. Unter t ist die Wassertemperatur, unter Δt -beob. die absichtlich hervorgerufene Erhöhung oder Erniedrigung der Wassertemperatur, abgelesen am Quecksilberthermometer, unter Δe die Zu- oder Abnahme der Thermokraft der vier hintereinander geschalteten Thermoelemente, die zur Temperaturmessung zwischen dem Wasser und den Messingblöcken dienen, unter Δt -ber. die daraus sich ergebende Temperaturdifferenz angegeben. Aus der Gleichheit von Δt -beob. und Δt -ber. ergibt sich, daß sich nur die Temperatur des Wassers verändert hat, die Messingblöcke also davon nicht beeinflußt worden sind.

Tabelle 1

t	Δe	Δt -ber.	Δt -beob.
20,619	3,1	0,019	0,019
20,219	2,4	015	016
16,318	5,8	036	037
16,417	5,2	032	033
16,820	11,1	069	070
20,843	12,1	076	074

B. Eichversuche

1. Bestimmung des Wasserwertes

Nach dem Umbau wurde zunächst der Wasserwert des Kalorimeters kontrolliert. Es war zu erwarten, daß er sich nicht verändert hatte, denn die Kapazität des eigentlichen Kalorimeters konnte durch den Umbau kaum berührt worden sein. Der Einfachheit halber soll sie im folgenden durch die Anzahl Mikrovolt ausgedrückt werden, die durch Zuführung einer Kalorie in das Kalorimeter als Spannungsänderung der großen Thermosäule erhalten wird. Wie schon früher (a. a. O.) beschrieben, wurden diese Versuche so ausgeführt, daß ein mit

m g Wasser gefülltes Feinsilbergefäß in einem mit einem Strom von Wasserdampf umgebenen Kupferrohr auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt und dann in das Kalorimeter fallen gelassen wurde.

Die Ausrechnung des Effektes erfolgt nach dem von Magnus (a. a. O.) angegebenen Extrapolationsverfahren. Es zeigte sich, daß die Bestimmung des Wasserwertes nicht immer zu brauchbaren Werten führte, denn außer dem Wasserwert von etwa 0,9050, der mit dem von Magnus und Hodler (a. a. O.) angegebenen identisch ist, wurde bei einigen Versuchen ein niedrigerer Wert erhalten. Als Ursache dieser Unstimmigkeit wurde eine ungleichmäßige Erwärmung des Wassergefäßes vermutet, zu deren Prüfung ein Thermoelement verwandt wurde. Die eine Lötstelle dieses Kupfer-Konstantanelementes befand sich am unteren Ende des im Kupferrohr erhitzten Gefäßes, die andere am oberen Teil. Selbst nach etwa vierstündigem Durchleiten von Wasserdampf wurden bei einigen Versuchen immer noch Thermokräfte bis zu 60 Mikrovolt erhalten. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz von $1,5^{\circ}$, um die die untere Lötstelle kälter war als die obere. Zwecks besseren Wärmeausgleiches von oben nach unten, sowie nach innen, wurde ein neues Gefäß nach den Maßen des bisher verwandten hergestellt. Es besaß eine größere Wandstärke und ein die ganze Höhe des Gefäßes ausfüllendes Kreuz aus Silberblech. Es wog infolgedessen fast das Dreifache wie das früher verwandte. Die Eichwerte für das leere Gefäß zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

t_1	t_2	e	$\frac{e}{t_1 - t_2}$
99,871	20,459	312,9	3,9407
100,063	20,032	316,4	3,9533
100,098	19,981	316,4	3,9493
			3,9480

Der Mittelwert 3,9480 ist mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,0037$ (etwa 1 Promille) behaftet. Das Ergebnis der Wassereichversuche gibt Tab. 3 wieder.

Tabelle 3

m	t_1	t_2	e	$\frac{e'}{m(t_1 - t_2)}$
13,5518	100,140	20,603	1289,4	0,9050
13,7050	100,213	20,854	1295,8	9034
13,7050	99,941	21,075	1289,5	9049
13,7050	99,810	20,873	1289,7	9042
13,5518	100,110	20,499	1290,4	9050
				0,9045

Der Mittelwert der Wasserwerte beträgt 0,9045 mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,0003$. Er zeigt also eine gute Übereinstimmung mit den Werten, die vor dem Umbau des Apparates erhalten wurden.

2. Eichung des leeren Platin-Iridiumgefäßes

Als Fallgefäß wurde wie bisher zur Aufnahme der zu messenden Substanzen ein Platin-Iridiumgefäß verwandt. Da es im Laufe der Untersuchungen repariert werden mußte, und dabei an Gewicht verlor, mußte es nachgeeicht werden. Es wurde der Effekt festgestellt, den es bei den einzelnen Temperaturen unseres Meßbereiches im Kalorimeter hervorruft. Die Versuchsergebnisse mit dem schwereren Gefäße zeigt Tab. 4.

Tabelle 4

t_1	t_2	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob.	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber.
462,5	16,84	0,5135	0,5165
493,8	15,92	5223	5181
495,6	17,22	5205	5182
504,6	16,51	5203	5186
702,0	15,91	5289	5288
705,5	15,52	5281	5290
712,3	16,10	5294	5293
714,7	15,77	5286	5294
869,4	15,27	5370	5374
894,8	15,23	5389	5387
904,8	15,35	5375	5392
905,4	15,57	5389	5392

Gewicht des Gefäßes 16,8133 g

Es sind unter $\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob. die beobachteten Eichwerte und unter $\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber. die nach Gleichung:

$$\frac{e}{t_1 - t_2} \text{ ber.} = 0,4927 + 0,51 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

berechneten Werte angegeben. Da sich die Eichwerte durch eine gerade Linie darstellen lassen, können wie annehmen, daß beim Einwurf des Gefäßes auf dem Wege zum Kalorimeter kein merkbarer Wärmeverlust eintritt.

Die Messungen mit dem reparierten Gefäß lieferten das in Tab. 5 verzeichnete Ergebnis. Die Werte lassen sich mit $\frac{e}{t_1 - t_2} \text{ ber.} = 0,4555 + 0,50 \cdot 10^{-4} \cdot t$ darstellen. Ein Vergleich der Formeln für beide Gefäße zeigt — das merkwürdige, auch von Magnus und Hodler schon beobachtete Ergebnis —, daß die Temperaturkoeffizienten fast gleich sind und zwischen den Gewichten und den absoluten Gliedern der Gleichungen ein fast konstantes Verhältnis besteht.

Tabelle 5

t_1	t_2	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob.	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ ber.
499,4	18,92	0,4831	0,4805
500,2	18,47	4812	4805
698,9	19,14	4902	4904
701,1	18,92	4907	4906
900,4	19,39	4989	5005
900,8	18,60	4998	5005

Gewicht des Gefäßes 15,8006 g

3. Eichung des Silbergefäßes

Da auch Messungen von 100° an vorgenommen werden sollten, mußte man mit Substanzmengen arbeiten, die größer als die bei hohen Temperaturen verwandten waren, weil der Gesamteffekt beim Einwurf zur Vermeidung von Fehlern nicht zu klein werden darf. Zum Einführen der Substanz wurde bei diesen Versuchen ein 9 cm langes Silbergefäß von konischer Form und etwa 20 ccm Inhalt verwandt, wie es schon Magnus (a. a. O.) beschrieben hat. Dieses Gefäß lieferte die in Tab. 6 aufgenommenen Werte.

Tabelle 6

t_1	t_2	$\frac{e}{t_1 - t_2}$ beob.
151,3	21,87	2,1715
152,5	21,84	2,1758
248,9	22,00	2,1921
250,2	21,94	2,1914
348,3	22,20	2,2252
344,0	22,01	2,2219

Die für die späteren Messungen benötigten Kapazitätswerte bei dazwischen liegenden Temperaturen wurden durch graphische Interpolation gewonnen.

4. Eichung des Nickel-Konstantanthermoelementes

Zu den Versuchen von 100—350° wurde ein anderes empfindlicheres Thermoelement zur Messung der Temperatur des Gefäßes im Ofen verwandt. Das Platin-Rhodiumthermometer ist in diesem Bereich zur genauen Messung nicht geeignet, weil es eine zu geringe Thermokraft liefert. Als passend wurde ein Nickel-Konstantanelement gefunden und bei drei Punkten des Bereiches geeicht. Es ergab sich:

Tabelle 7

1. Wassersiedepunkt	$e = 2,028$	Siedetemperatur 99,59°
2. Zinn, Abkühlungskurve, Haltepunkt	$e = 5,310$	Schmelzpunkt 231,8°
3. Blei, " "	$e = 8,375$	" 326,9°

Die Gleichung $t = 52,74 \cdot e - 1,839 \cdot e^2 + 0,02417 \cdot e^3$ stellt den Verlauf der Eichkurve dar und dient zur Berechnung der Temperaturen.

C. Messungen

1. Wolfram

Im Bereich tiefer Temperaturen ist die spezifische Wärme von Wolfram bisher von Dewar¹⁾, von Lange²⁾, sowie von Nordmeyer u. A. L. Bernoulli³⁾ gemessen. Bei höheren

1) I. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A.) 89. S. 158. 1918.

2) F. Lange, Ztschr. phys. Chem. 110. S. 343. 1924.

3) P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli, Verh. d. D. Phys. Ges. 9. S. 175. 1907.

Temperaturen sind von Grodspeed u. E. F. Smith¹⁾, Defacqz u. Guichard²⁾, von Pirani³⁾, Corbino⁴⁾, Worthing⁵⁾ und Smith u. Bigler⁶⁾ nach verschiedenen, teilweise elektrischen Methoden, Messungen ausgeführt, auf die noch eingegangen werden soll.

Bei unseren Messungen zeigte sich als störender Einfluß, daß das verwandte Wolframpulver beim Erhitzen sich schwach oxydiert, da es uns nicht möglich war, die Substanz unter Luftabschluß vorzuheizen. Bei dem großen Unterschiede der Atomgewichte von Wolfram und Sauerstoff mußten dadurch völlig unreproduzierbare Werte auftreten. Da aber nach der Mischungsregel eine wachsende Oxydation eine dem Sauerstoffgehalte proportionale Zunahme der Wärmekapazität des oxydierten Materials bedingt, wenn eine Reihe von Messungen bei derselben Temperatur mit derselben Substanz vorgenommen werden, so wurden bei den zu messenden Temperaturen gewöhnlich 3—4 Messungen mit verschiedenem Oxydgehalt vorgenommen. Zum ersten Versuche wurde im allgemeinen reines Material verwandt und durch Wägen vor und nach dem Versuche die Zunahme an Sauerstoff bestimmt. Da bei den weiteren 2—3 Versuchen jedesmal die Oxydation und der gemessene Effekt größer wurden, konnte man die Zunahme des Effektes pro Gewichtseinheit Sauerstoff für jede Temperatur bestimmen und auf reines Wolfram zurückrechnen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte ließen sich reproduzieren und stellen die spezifische Wärme für reines oxydfreies Wolfram dar. Das von Merck-Darmstadt bezogene „Wolfram metall. puriss. für Glühlampenfabrikation“ enthält etwa 99 Proz. Wolfram und 0,5 Proz. Eisen mit Alkalien.

In Tab. 8 ist unter Q die Wärmemenge angegeben, die bei einer Abkühlung von 1 g Substanz von t_1 bis t_2 frei wird.

- 1) A. W. Grodspeed u. E. F. Smith, *Ztschr. anorg. Chem.* 8. S. 207. 1895.
- 2) E. Defacqz u. M. Guichard, *Ann. chim. phys.* (7) 24. S. 189. 1901.
- 3) M. v. Pirani, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 14. S. 1046. 1912.
- 4) M. Corbino, *Phys. Ztschr.* 11. S. 413. 1910 und 13. S. 375. 1912.
- 5) A. G. Worthing, *Bull. Nela Res. Lab.* 1. S. 349. 1922.
- 6) K. K. Smith u. P. W. Bigler, *Phys. Rev.* 19. S. 268. 1922.

Durch Extrapolation wurde bei t_2 (Zimmertemperatur) die mittlere spezifische Wärme zu $c p = 0,036895$ gefunden und mit diesem Werte Q_0 d. h. die von 1 g abgegebene Wärmemenge bei einer Abkühlung von t_1 auf 0° ermittelt. Diese Werte von Q_0 , die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeliessen sind, lassen sich durch die Gleichung

$$Q_0 = 0,036851 \cdot t + 0,028464 \cdot 10^{-4} \cdot t^2$$

mit einem mittleren Fehler von 0,1 Proz. darstellen. Durch Differenzieren erhalten wir die wahre spezifische Wärme:

$$\frac{d Q_0}{d t} = c p = 0,036851 + 0,056928 \cdot 10^{-4} \cdot t$$

Mit dem Atomgewicht von Wolfram (184,0) multipliziert, erhalten wir die Atomwärme:

$$C p = 6,7807 + 0,0010475 \cdot t.$$

Tabelle 8

t_1	t_2	Q	Q_0 beob.	Q_0 ber.	ΔQ_0
401,5	17,7	14,608	15,262	15,255	0,007
450,5	15,3	16,640	17,205	17,179	026
500,9	17,7	18,503	19,157	19,150	007
550,8	15,4	20,578	21,147	21,161	- 014
600,4	17,8	22,524	23,182	23,151	031
650,0	20,2	24,406	25,152	25,156	- 004
701,1	17,8	26,595	27,253	27,235	018
749,9	17,1	28,563	29,217	29,285	- 018
801,2	16,9	30,765	31,889	31,352	037
850,6	16,0	32,897	33,488	33,405	083
899,9	15,8	34,898	35,482	35,467	015

2. Bor

Bei den bisher vorliegenden Messungen an Bor ist zu beachten, daß meist mit einem Materiale gearbeitet wurde, welches aus Verbindungen mit Kohlenstoff und Aluminium bestand. Mit reinstem Materiale dürfte Koref¹⁾ seine Bestimmungen bei $-190,4$ und 0° ausgeführt haben. (Bor amorph, rein, Kahlbaum). Eine weitere Messungsserie bei tiefen Temperaturen stammt von Dewar²⁾ H. F. Weber³⁾,

1) F. Koref, Ann. d. Phys. 36. S. 49. 1911.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A.) 89. S. 158. 1913.

3) H. F. Weber, Pogg. Ann. 154. S. 367 u. 553. 1875.

Mixter u. Dana¹⁾ und Moissan u. Gautier²⁾ haben kristallisiertes Material verwandt, welches heutzutage³⁾ als bor-aluminiumhaltig oder als ein Borcarbid angesprochen wird.

Unsere Messungen wurden mit „Bor amorph“ von Merck-Darmstadt mit etwa 97 Proz. reinem Bor ausgeführt. Die restlichen 3 Proz. verteilen sich auf Borsäureanhidrit und Borstickstoff. Stickstoff und Sauerstoff als geringe Mitbestandteile des Materials können keinen großen Fehler verursachen, da sich die Atomgewichte nicht sehr unterscheiden. Außerdem wurde wieder das bei Wolfram beschriebene Extrapolationsverfahren bei den höchsten Temperaturen verwandt, da dort schon eine merkbare Oxydation und Nitridbildung auftritt. Im Gegensatze zu Wolfram wurden die Werte aufeinanderfolgender Messungen von Bor bei derselben Temperatur kleiner, da die Atomgewichte von Stickstoff und Sauerstoff größer sind, als das von Bor. Die Versuche wurden bei Bor von 100° an aufwärts ausgeführt. Im Bereiche von 100—400° wurde ein 50 cm langer Kupferrohrofen und das bei den Eichversuchen erwähnte Silbergefäß mit dem Nickel-Konstantanthermoelement benutzt. Ähnlich wie bei Wolfram wurde Q_0 , der Wärmeinhalt eines Grammatoms ermittelt, indem der für Zimmertemperatur berechnete Wert der mittleren Atomwärme $Cp = 2,5400$ mit t_2 multipliziert und zu Q addiert wurde. Q_0 , welches sich auf eine Abkühlung von t_1 auf 0° bezieht, wird dargestellt durch:

$$Q_0 = 2,3658 \cdot t + 3,9540 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 - 1,6341 \cdot 10^{-6} \cdot t^3.$$

Durch Differentiation erhalten wir die wahre Atomwärme bei konstantem Drucke:

$$\frac{d Q_0}{d t} = Cp = 2,3658 + 7,9080 \cdot 10^{-3} \cdot t - 4,9023 \cdot 10^{-6} \cdot t^2.$$

In Tab. 9 sind die Ergebnisse von Bor angegeben.

1) Mixter u. Dana, Lieb. Ann. 169. S. 388. 1873.

2) H. Moissan u. H. Gautier, Compt. rend. 116. S. 924. 1893 u. Ann. chim. phys. 17. S. 568. 1896. (7).

3) W. Hampe, Lieb. Ann. 183. S. 75. 1876 und F. Wöhler und St. Claire Deville, Compt. rend. 64. S. 19.

Tabelle 9

t_1	t_2	Q	Q_0 beob.	Q_0 ber.	ΔQ_0
101,3	21,8	221,86	277,21	278,52	- 1,31
151,8	20,9	389,98	443,08	444,52	- 1,44
205,0	22,1	579,40	635,50	637,07	- 1,57
255,5	21,7	771,48	826,58	835,34	- 8,76
298,4	21,8	958,54	1013,9	1014,6	- 0,7
299,2	20,4	967,32	1019,1	1018,1	1,0
344,1	21,9	1162,9	1218,6	1215,7	2,9
402,7	17,2	1431,7	1475,4	1486,7	- 11,3
402,7	17,3	1428,2	1472,2	1486,7	- 14,5
450,4	16,6	1670,1	1712,3	1718,3	- 6,0
501,9	17,9	1929,8	1974,8	1976,9	- 2,1
500,9	18,0	1926,5	1974,3	1971,7	2,6
550,8	17,6	2191,5	2236,3	2229,6	6,7
602,0	19,0	2437,7	2486,0	2500,7	- 14,7
598,7	20,5	2441,4	2498,5	2488,2	10,3
650,5	17,6	2729,6	2774,4	2762,3	12,1
702,3	21,1	3001,6	3055,2	3045,6	9,6
701,2	20,7	2994,9	3047,5	3039,6	7,9
751,4	16,6	3295,5	3387,7	3316,9	20,8
802,7	20,0	3553,9	3604,7	3601,6	3,1
798,9	21,4	3581,3	3585,7	3580,5	5,2
850,9	17,2	3830,2	3873,9	3869,1	4,8
900,4	21,3	4069,5	4123,6	4143,4	- 19,8
900,6	21,6	4076,6	4131,4	4144,0	- 12,6

3. Borstickstoff

Hr. Dr. Koref von der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung hatte die Güte, uns reines Material zur Verfügung zu stellen. Über Borstickstoff sind uns keine Bestimmungen der spezifischen Wärme bekannt. Unsere Versuche wurden im Gebiete von 400° bis 900° ausgeführt. Gegen Erhitzen im Ofen zeigte sich Borstickstoff völlig unempfindlich. Er besitzt schwach hygroskopische Eigenschaften. Die Temperaturen unter t_2 liegen ziemlich nahe um die mittlere Temperatur von $22,0^{\circ}$. Da weder Messungen in diesem Gebiete vorliegen, noch die eigenen eine Extrapolation auf dieses Gebiet erlauben, wurden alle auf die Temperatur von $22,0^{\circ}$ als untere Grenze zurückgeführt. Der Wärmeinhalt eines halben Mols Q_{22} wird somit dargestellt durch:

$$Q_{22} = 2,5153(t - 22) + 3,1548 \cdot 10^{-3}(t - 22)^2 \\ - 1,0962 \cdot 10^{-6}(t - 22)^3.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten mittleren Molekular-

wärmen geben den Verlauf der beobachteten Werte auf 0,1 Proz. genau wieder. Als wahre Molekularwärme erhalten wir:

$$\frac{dQ}{dt} = Cp = 2,5153 + 6,3096 \cdot 10^{-3}(t - 22) \\ - 3,2885 \cdot 10^{-6}(t - 22)^2.$$

In Tab. 10 sind die Beobachtungen wiedergegeben.

Tabelle 10

t_1	t_2	Q_{zz} beob.	Q_{zz} ber.	ΔQ_{zz}
399,2	22,2	1337,4	1337,9	- 0,5
399,8	21,9	1342,0	1342,1	- 0,1
450,8	21,9	1577,0	1572,6	4,4
500,2	22,2	1805,6	1803,4	2,2
500,9	21,9	1807,8	1808,2	- 0,4
550,6	21,2	2051,7	2053,1	- 1,4
598,8	22,5	2291,1	2287,5	3,6
600,4	21,2	2306,7	2302,3	4,4
650,7	21,2	2560,1	2560,1	0,0
700,0	22,6	2809,9	2810,8	- 0,9
701,3	20,9	2818,1	2826,6	- 8,5
750,0	22,1	3076,5	3079,6	- 3,1
798,4	22,8	3339,4	3337,2	2,2
799,6	22,1	3342,1	3347,5	- 5,4
851,1	22,2	3627,4	3628,2	- 0,8
900,2	22,9	3908,1	3894,6	8,5
900,6	22,8	3900,3	3900,1	0,2

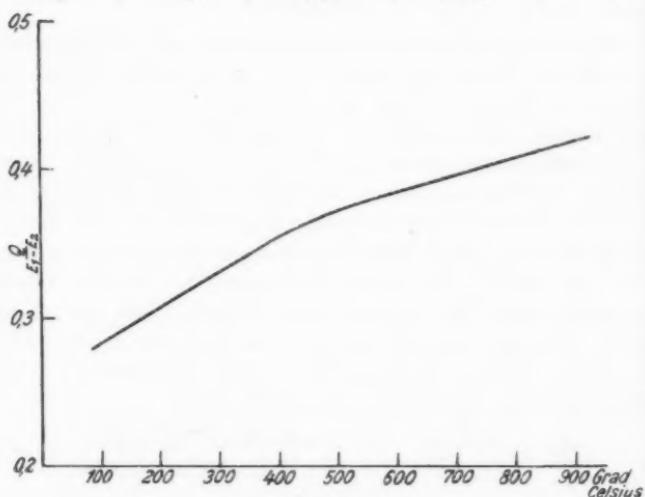


Fig. 2

4. Berylliumoxyd

Über diese Substanz liegen Messungen von Günther¹⁾ bei Temperaturen um -190° vor. Unser Material, mit dem wir Versuche von 100° an ausgeführt haben, war „Beryllium oxydatum anhydricum puriss.“ von Merck-Darmstadt. Es zeigte ebenfalls wie Borstickestoff schwach hygroskopische Eigenschaften. Die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse (Fig. 2) ergibt zwei nahezu gerade Linien, die bei etwa 400° einen abgeflachten stumpfen Winkel bilden. Dieser Verlauf der spezifischen Wärme lässt sich schwer durch eine Gleichung von der üblichen Form darstellen. Tab. 11 gibt nur die Beobachtungen wieder für 1 g der Substanz. Unter $\frac{Q}{t_1 - t_2}$ ist die mittlere spezifische Wärme zwischen t_1 und t_2

Tabelle 11

t_1	t_2	Q beob.	$\frac{Q}{t_1 - t_2}$ beob.
101,6	20,6	22,732	0,28063
100,8	21,7	22,193	0,28057
157,6	21,2	39,906	0,29257
203,1	21,8	55,369	0,30589
203,9	20,6	56,069	0,30589
253,1	21,7	73,284	0,31670
298,7	20,8	91,550	0,32944
348,3	22,2	111,40	0,34162
400,5	22,0	133,66	0,35321
402,2	20,8	134,52	0,35270
451,0	20,7	155,96	0,36243
500,9	21,3	178,49	0,37216
501,0	22,1	178,07	0,37184
551,1	22,2	199,90	0,37796
601,5	21,9	222,39	0,38369
602,3	21,1	223,19	0,38401
652,0	21,9	245,34	0,38937
700,4	21,5	268,24	0,39511
702,0	20,9	269,64	0,39588
751,3	21,4	292,46	0,40069
800,3	21,9	316,41	0,40649
801,3	21,9	316,88	0,40656
850,6	20,7	340,30	0,41116
849,3	21,8	340,84	0,41189
902,1	20,8	367,78	0,41725
901,0	20,9	367,88	0,41800
899,2	22,0	366,67	0,41799

1) P. Günther, Ann. d. Phys. 51. S. 828. 1916.

angegeben. In erster Annäherung wird die Molekularwärme C_p dargestellt durch:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p = 3,0890 + 7,4640 \cdot 10^{-3} \cdot t - 4,7859 \cdot 10^{-6} \cdot t^2.$$

D. Theoretischer Teil

1. Wolfram

Zur Berechnung von C_v ziehen wir von C_p den von Grüneisen¹⁾ gefundenen Ausdruck $\frac{\alpha^3 V T}{\infty}$ ab. Es bedeuten α der kubische Ausdehnungskoeffizient, V das Atomvolumen und ∞ die kubische Kompressibilität. Für den linearen Ausdehnungskoeffizienten $\beta = \frac{\alpha}{3}$ liegen uns die von Worthing²⁾ festgestellten Werte für den Bereich von 300 bis 2700° absolute Temperatur vor.

$$\beta = 4,44 \cdot 10^{-6} + 4,5 \cdot 10^{-11}(T - 300) + 2,20 \cdot 10^{-13}(T - 300)^2.$$

Über die Kompressibilität sind Messungen von Bridgman³⁾ vorhanden mit dem Resultate von

$$\infty = - \frac{1}{V} \frac{dv}{dp} = 2,93 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{kg}} \quad \text{für Drucke bis } \frac{12000 \text{ kg}}{\text{cm}^2}.$$

Das Molekularvolumen beträgt $V = 184,0/18,7 = 9,840$, wenn wir die Dichte nach Debye⁴⁾ zu 18,7 annehmen. Tab. 12 gibt die daraus berechneten Werte für C_v wieder.

Tabelle 12

t	C_p	C_v
400	7,199	7,092
450	7,252	7,137
500	7,304	7,180
550	7,357	7,222
600	7,409	7,264
650	7,461	7,305
700	7,515	7,347
750	7,566	7,387
800	7,620	7,429
850	7,671	7,467
900	7,724	7,506

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 26. S. 401. 1908.

2) A. G. Worthing, Bull. Nela Res. Lab. 1. S. 338. 1922.

3) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Amer. 8. S. 861. 1922.

4) P. Debye, Phys. Ztschr. 18. S. 483. 1917.

Bei der Betrachtung der Werte für C_v ist auffallend, daß sie den theoretischen Wert von $3R$ so erheblich überschreiten. Auch die schon erwähnten Messungen von v. Pirani und den übrigen Autoren führen zu Werten, die abnorm hoch sind. Es seien z. B. kurz angegeben:

Nordmeyer u. A. L. Bernoulli,	Meßbereich:	- 185 bis + 20°	$C_p = 6,57$
Defacqz u. Guichard,	"	15 "	423° " = 6,90
v. Pirani,	"	1000° "	= 6,6
Corbino,	"	800 " 2000°	$C_v = 7,8$
Smith u. Bigler,	"	2095 " 2212°	$C_p = 8,75^1)$

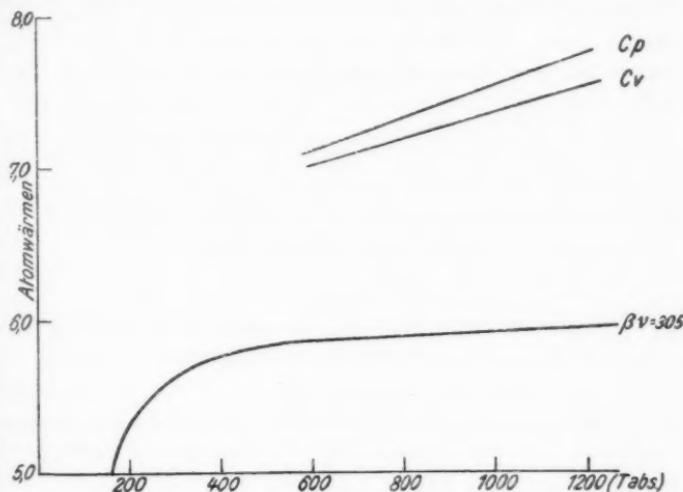


Fig. 3

In Fig. 3 ist außer unserer C_p - und C_v -Kurve noch die C_v -Kurve nach Debye wiedergegeben, die aus $\beta\nu = 305$ nach Lange²⁾ aus dessen Messungen bei tiefen Temperaturen berechnet ist. Die Diskrepanz ist außerordentlich groß. Eine Deutung hierfür nach Born-Brody³⁾ ist nicht möglich, da die geradlinige Extrapolation zum absoluten Nullpunkt auf $C_v = 6,4$ anstatt auf $3R = 5,955$ führt.

1) Von Gaehr bezweifelt. Phys. Rev. 20. S. 375. 1923.

2) F. Lange, Ztschr. phys. Chem. 110. S. 343. 1924.

3) M. Born und E. Brody, Ztschr. f. Phys. 6. S. 182. 1911 und 8. S. 205. 1922.

2. Bohr

Bei Bor können wir Cv nicht aus der Gleichung von Grüneisen berechnen, da Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität zahlenmäßig nicht bekannt sind. Wir können uns jedoch über den Verlauf der Cv -Kurve orientieren, wenn wir folgende Betrachtung anstellen. Eine merkliche Differenz von Cp und Cv lässt sich erst feststellen, wenn die stark ansteigende Cp -Kurve anfängt flacher zu verlaufen, wie dies aus den Werten für Graphit von Magnus¹⁾ und den Werten für Diamant von Magnus und Hodler²⁾ hervorgeht. Setzen wir also in dem betreffenden Temperaturbereich $Cp = Cv$, so können wir nach Debye³⁾ die Werte für βv berechnen. Es ergibt sich für dieselben eine Konstanz von 200 bis 400°. Von da an fällt der Wert von βv systematisch ab, weil sich hier Cv immer mehr von Cp entfernt. Als Mittelwert für βv nehmen wir $\beta v = 1530$ an und berechnen umgekehrt aus diesem Werte den Verlauf von Cv . Weiterhin können wir aus der Differenz $Cp - Cv$ nach der Gleichung:

$$Cv = Cp - A \cdot Cp^2 \cdot T$$

die Größe A berechnen. Wir erhalten einen mittleren Wert von $A = 0,75 \cdot 10^{-5}$, aus dem wir Cv finden können. Aus den so

Tabelle 13

T	Cp	Cv beob.	Cv ber.	Differenz
473	3,782	3,731	3,712	0,019
523	4,067	4,002	4,020	- 018
573	4,294	4,215	4,278	- 063
623	4,509	4,414	4,479	- 065
673	4,756	4,612	4,650	- 038
723	4,934	4,802	4,806	- 004
773	5,101	4,950	4,934	016
823	5,236	5,067	5,037	030
873	5,351	5,164	5,130	034
923	5,487	5,232	5,211	021
973	5,502	5,281	5,280	001
1023	5,542	5,306	5,344	- 038
1073	5,557	5,309	5,396	- 090
1123	5,547	5,288	5,439	- 151
1173	5,514	5,252	5,474	- 222

1) A. Magnus, Ann. d. Phys. 70, S. 324. 1923.

2) A. Hodler, Diss., Frankfurt a. M. 1925.

3) P. Debye, Ann. d. Phys. 39, S. 789. 1912.

bestimmten Cv -Werten rechnen wir $\beta\nu$ aus und finden Werte, die sich im Rahmen unseres Ausgangswertes von $\beta\nu = 1530$ bewegen. Es ist danach wahrscheinlich, daß sich Cv von Bor nach der Gleichung von Debye mit einem einzigen Werte von $\beta\nu$ darstellen läßt. In Tab. 13 sind unter Cv beobachtet die aus A erhaltenen Werte, unter Cv berechnet die mit $\beta\nu = 1530$ berechneten angegeben. Wenn wir übrigens aus den von Koref bestimmten Werten $\beta\nu$ nach Debye berechnen, erhalten wir $\beta\nu = 1550$ in guter Übereinstimmung mit unserem Werte.

8. Borstickstoff

Wir können hier ebenso wie bei Bor, weil die nötigen physikalischen Konstanten nicht bekannt sind, Cv nicht berechnen. Wir können aber seinen annähernden Verlauf bestimmen dadurch, daß wir in dem Temperaturbereiche, in dem noch kein Unterschied zwischen Cp und Cv besteht, beide gleichsetzen und nach Debye $\beta\nu$ berechnen. Der Wert von $\beta\nu$ ist bis 500° nahezu konstant, um dann regelmäßig abzufallen. Als Mittel aus dem konstanten Gebiet nehmen wir $\beta\nu = 1700$ an und berechnen damit Cv . Es zeigt sich wieder, daß durch Reduktion von Cp auf Cv beobachtet mit einem A -Werte von $0,46 \cdot 10^{-5}$ ein einigermaßen konstantes $\beta\nu$ erhalten wird, das um den Mittelwert 1700 schwankt. Bei Borstickstoff läßt sich Cv also auch durch eine Debyefunktion mit $\beta\nu = 1700$ annähernd darstellen. Das Ergebnis ist in Tab. 14 zu finden.

Tabelle 14

T	Cp	Cv beob.	Cv ber.	Differenz
673	4,430	4,389	4,423	- 0,054
723	4,617	4,546	4,589	- 043
773	4,783	4,702	4,730	- 028
823	4,934	4,842	4,849	- 007
873	5,059	4,956	4,960	- 004
923	5,184	5,070	5,051	019
973	5,281	5,156	5,128	028
1023	5,366	5,230	5,209	021
1073	5,433	5,287	5,271	016
1123	5,486	5,330	5,327	003
1173	5,520	5,356	5,372	- 016

Die hohen β_v -Werte bei Bor und Borstickstoff lassen darauf schließen, daß bei beiden Substanzen Kompressibilität, Ausdehnungskoeffizient und Atomvolumen bzw. Molekularvolumen klein sind, und daß die Härte sehr groß ist.

E. Zusammenfassung

1. Das große Kupferkalorimeter von Magnus wurde umgebaut. Der Wasserwert war nach dem Umbau unverändert geblieben.
2. Um die Oxydation beim Vorheizen der zu messenden Körper zu eliminieren, wurde ein Verfahren benutzt, welches gestattet, die gemessenen spezifischen Wärmen auf oxydfreies Material zurückzuführen.
3. Von Wolfram wurde C_v nach der Gleichung von Grüneisen bestimmt und Werte gefunden, die weit über $3R = 5,955$ liegen. Eine Deutung dieser Überschreitungen nach Born und Brody ist nicht möglich.
4. Bei Bor und Borstickstoff wurde der wahrscheinlichste Verlauf von C_v durch Anwendung der Debyeschen Gleichung bestimmt.
5. Da bei Berylliumoxyd die gemessene spezifische Wärme einen außergewöhnlichen Verlauf zeigt, wurde nur eine Gleichung gegeben, die C_p in erster Annäherung darstellt.

Dem Japanausschuß der Deutschen Notgemeinschaft sei für die Bereitstellung der zum Umbau des Apparates benötigten nicht unerheblichen Mittel auch an dieser Stelle bestens gedankt. Ebenso sei auch dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und dem chemischen Institut der Universität Tübingen für die weitere freundliche Überlassung der geliehenen Apparate und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für die Überlassung reinen Borstickstoffs gedankt.

Frankfurt a. M., Inst. f. phys. Chemie der Universität.

(Eingegangen 26. Juli 1926)

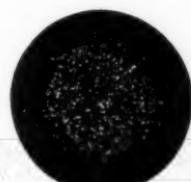


Fig. 1

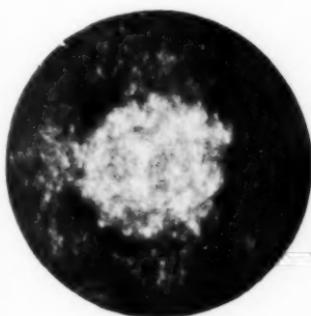


Fig. 2

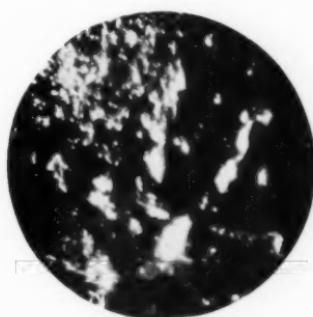


Fig. 3

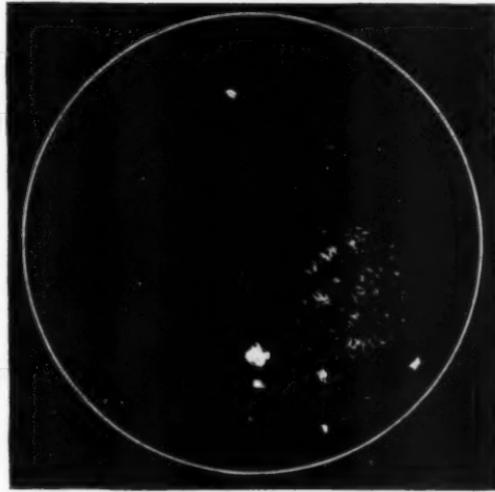


Fig. 4

F. Rother

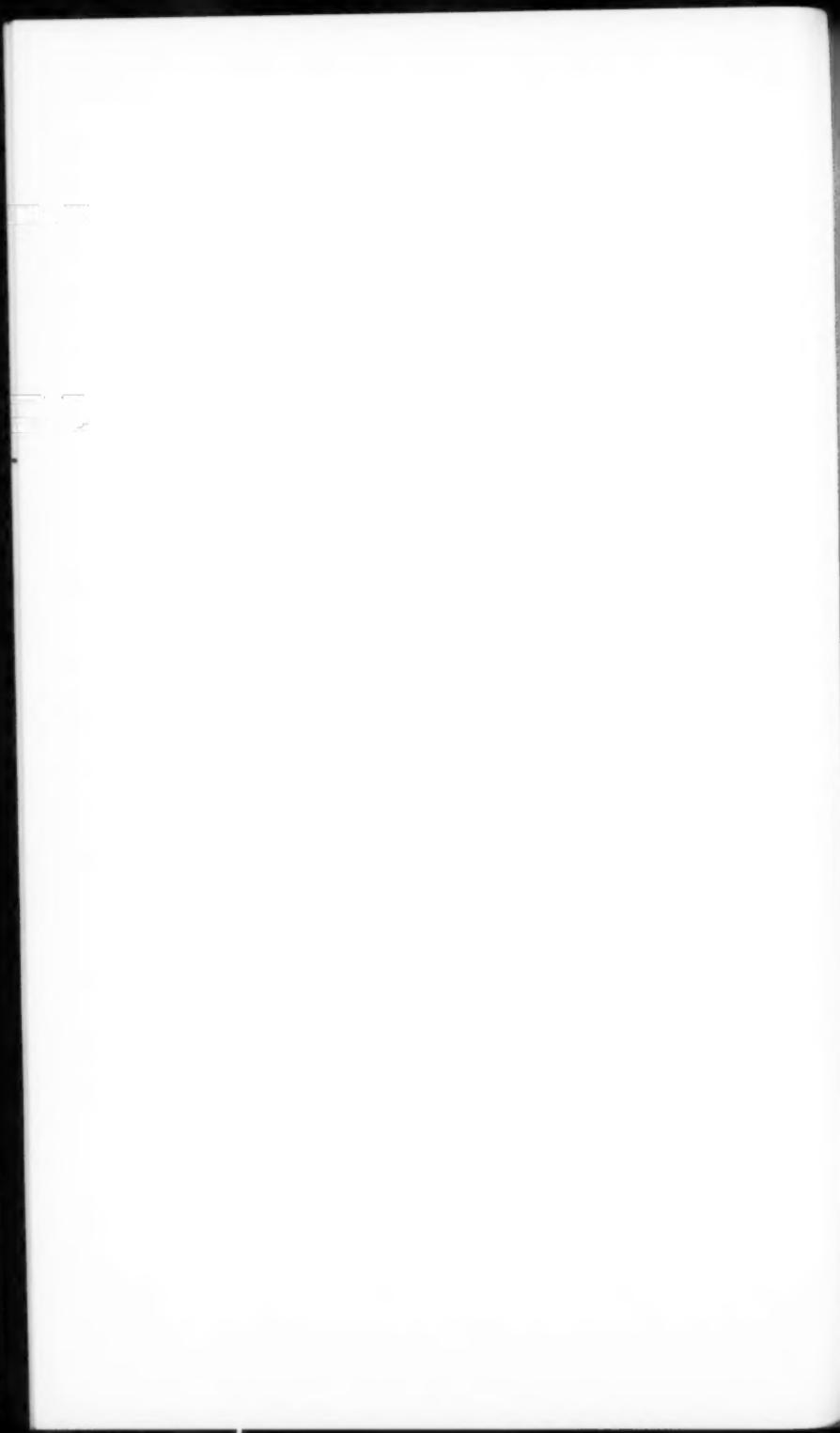




Fig. 11

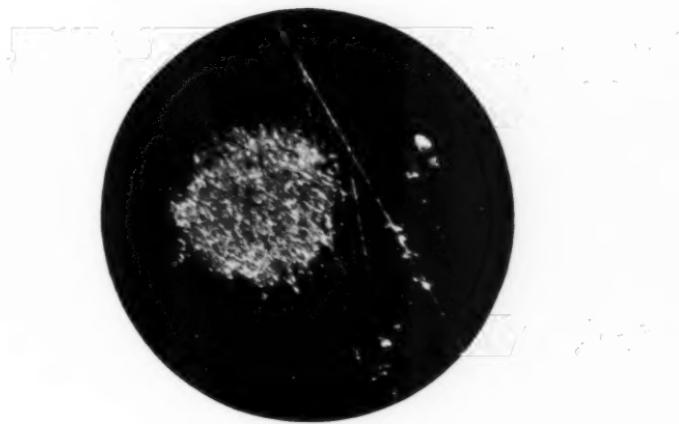


Fig. 12